

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-503760

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

A 6 1 K 7/06

7/00

7/42

A 6 1 K 7/06

7/00

7/42

J

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願平8-531752
 (86) (22) 出願日 平成 8 年(1996) 3 月27日
 (85) 翻訳文提出日 平成 9 年(1997) 10 月16日
 (86) 国際出願番号 PCT/US 9 6 / 0 4 1 8 3
 (87) 国際公開番号 WO 9 6 / 3 2 9 1 8
 (87) 国際公開日 平成 8 年(1996) 10 月24日
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 4 2 6 , 3 3 2
 (32) 優先日 1995 年 4 月21日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, C N, J P, KR, MX, TR

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ
 (72) 発明者 トーガーソン、ピーター マート
 アメリカ合衆国オハイオ州、ワシントン、コートハウス、ユーエス、ルート 35、エヌダブリュ 4127
 (72) 発明者 ダンジガー、ジェイムズ リー
 アメリカ合衆国オハイオ州、メイソン、パロット、プレイス 95 56
 (74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外 6 名)

(54) 【発明の名称】 アルケニル又はスチレン末端キャップシリコーングラフト共重合体を含有するトピカルパーソナルケア組成物

(57) 【要約】

水性又はヒドロアルコール性キャリアー、'シリコーングラフト共重合体および酸含有単量体を含有するトピカルパーソナルケア組成物は、該共重合体のシリコーン部分の加水分解が実質的に改良され又は省かれるという特徴があり、特定のタイプのシリコーンマクロマーの選択してシリコーングラフト共重合体へ合体するにより得られる。シリコーンマクロマーはアルケニル末端キャップシリコーンマクロマー及びスチレン末端キャップシリコーンマクロマー、およびそれらの組み合わせからなる群から選ばれる。シリコーンマクロマーはエチレン性不飽和の重合性単量体であり、その際該単量体はスチレン又はアルケニル末端キャップを介してエチレン性不飽和部分と共有結合したスチレン又はアルケニル末端キャップシリコーン基を有する。

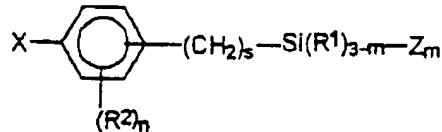
【特許請求の範囲】

1. 加水分解に対して改良された抵抗性を有する、シリコングラフト共重合体を含有するトピカルパーソナルケア組成物であって、該組成物は皮膚又は毛髪への局所塗布に適しており、そして該組成物は、

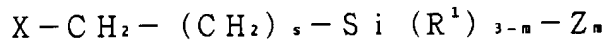
(a) 組成物の0.1重量%～50重量%の下記(i)、(ii)及び(iii)を含有するシリコングラフト共重合体重合体：

(i) 共重合体の1重量%～99重量%の酸含有単量体；

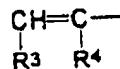
(ii) 共重合体の1重量%～50重量%の、それぞれ下記式を有するスチレン末端キャップ又はアルケニル末端キャップシリコンマクロマー及びそれらの混合物：



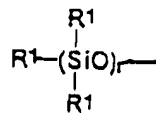
又は



[上記式中、sは0から約6の整数であり；mは1から3の整数であり；R¹はC₁～C₁₀のアルキル又はC₇～C₁₀のアルキルアリールであり；nは0～4の整数であり；Xは式：



(式中、R³はH又はC₁～C₆のアルキルであり；R⁴はH又はC₁～C₆のアルキルであり；Zは式



(式中、R¹の各々は独立して、1～10の炭素原子を有するアルキル、アリール、又はアルキルアリールであり；rは約4～約700の整数である)] ；

(iii)共重合体の0重量%～98重量%の付加的単量体、及びそれらの混合物；および

(b) 組成物の1重量%～99.9重量%の、毛髪又は皮膚への適用に適した前記シリコングラフト共重合体用の水性又はヒドロアルコール性溶剤；
を含有し、その際該共重合体は該溶剤に可溶性又は分散性である組成物。

2. 前記シリコンマクロマーが、スチレン末端キャップシリコンマクロマーであり、 n が0であり、前記シリコンマクロマーの $-(CH_2)_s-Si(R^1)_3-Z_m$ が X に対してパラ位で置換されており、式中の s は0～2であり、 m は1であり、 n は0であり、 R^3 はHであり、 R^4 はH又は CH_3 であり、 R^1 はアルキルであり、好ましくは R^1 はメチルであり、 r は50～500である、請求項1記載の組成物。

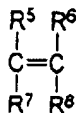
3. 全記共重合体が、共重合体の1重量%～50重量%の付加的単量体を含有し、該付加的単量体はノニオン、カチオン、両性又はそれらの組み合わせであり、好ましくはその際該付加的単量体は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコールのアクリル酸及びメタクリル酸エステル；スチレン；アルキルスチレン；クロロスチレン；ビニルエステル；塩化ビニル；ビニルトルエン；ビニルカプロラクタム；塩化ビニリデン；アクリロニトリル；アルファールキルスチレン；1,3-ジアルケン；エチレン性モノ不飽和炭化水素；アルコキシアルキル（メタ）アクリレート；アルキルビニルエーデル；ジアクリレート及びジメタクリレート；アクリルアミド；メタクリルアミド；ジアセトンアクリルアミド；N, N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド；N-アルキル（メタ）アクリルアミド；アクリレート及びメタクリレートアルコール；ビニルピロリドン；アリルアリル；ビニルアルコール；及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれるノニオン単量体である、請求項1

または2記載の組成物。

4. 前記酸含有単量体がカルボン酸及びスルホン酸からなる群から選ばれる請求項1～3のいずれか一項記載の組成物。

5. 前記酸含有単量体がカルボン酸である請求項1～4のいずれか一項記載の組成物。

6. 前記カルボン酸単量体が下記式に相当するもの、およびそれらの混合物から群から選ばれる請求項1～5のいずれか一項記載の組成物。



(式中、 R^5 及び R^6 は独立して、H又は $C_1 \sim C_6$ のアルキル； R^7 はH、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル又は約12までの炭素原子を有するカルボン酸部分； R^8 は12までの炭素原子を有するカルボン酸部分である)。

7. 前記共重合体が

- (i) 該共重合体の5重量%～90重量%の酸含有単量体；
 - (ii) 該共重合体の2重量%～40重量%のシリコンマクロマー；
 - (iii) 該共重合体の0重量%～70重量%の付加的単量体
- を含有する請求項1～6のいずれか一項記載の組成物。

8. 前記共重合体が

- (i) 該共重合体の10重量%～75重量%の酸含有単量体；
 - (ii) 該共重合体の5重量%～40重量%のシリコンマクロマー；
 - (iii) 該共重合体の5重量%～70重量%の付加的単量体
- を含有する請求項1～7のいずれか一項記載の組成物。

9. 前記共重合体が

- (i) 該共重合体の15重量%～50重量%の酸含有単量体；
 - (ii) 該共重合体の5重量%～25重量%のシリコンマクロマー；
 - (iii) 該共重合体の40重量%～70重量%の付加的単量体
- を含有する請求項1～8のいずれか一項記載の組成物。

10 エアゾール又は非エアゾールスプレー容器に入れられた前記請求項1～9記載の組成物を含有するヘアスプレー製品。

【発明の詳細な説明】

アルケニル又はスチレン末端キャップシリコングラフト共重合体
を含有するトピカルパーソナルケア組成物

技術分野

本発明はシリコングラフト共重合体及び皮膚又は毛髪への適用に適した水性又はヒドロアルコール性 (hydroalcoholic) キャリヤーを含有し、その際該シリコングラフト共重合体は該キャリヤーの連続相に溶解性又は分散性である、トピカルパーソナルケア組成物に関するものである。

発明の背景

広範な種々のトピカル（局所用）パーソナルケア組成物、例えばヘアケア又はスキンケア組成物へのシリコングラフト共重合体の使用はよく知られるようになってきた。これらの重合体は、その薄膜形成性及び接着性のために有用であり、ヘアスプレー、ムース、ローションの接着剤として、並びに化粧品及びスキンコンディショニング組成物のような広範な種々のスキンケア製品用に使用され、その薄膜形成性が皮膚を滑らかにし、又は他の成分を皮膚へデリバリーするための補助として使用することができる。シリコングラフト共重合体の主な利益の一つは、シリコーン部分が慣用の重合体に比較して改良された触質性を与えることである。例えば、該共重合体で処理された毛髪は使用者の望みに応じてスタイルされた形となり、しかも慣用のヘアスタイル用重合体よりもやわらかに感じる。シリコングラフト共重合体で処理された皮膚は慣用の重合体で処理された皮膚よりも触ったよきより滑らかに感じる。

シリコングラフト共重合体を使用する最も望ましく且つ最も安価な方法の一つは、該共重合体が水性又はヒドロアルコール性キャリヤーに配合され、その際

シリコングラフト共重合体は水性／ヒドロアルコール性相に溶解するか、さもなくば該相全体に安定に分布することである。組成物の別の望ましいタイプは、水性又はヒドロアルコール性キャリヤー全体に分布した液滴の形状で乳化されている、シクロメチコン又は炭化水素のような非水性溶媒に溶解されたシリコングラフト共重合体を与える。このタイプの配合物は、多くのタイプの製品に有

用であり且つ望まれているが、溶解しているかまたは水性又はヒドロアルコール性キャリアー中で非エマルジョン型の非液滴型に安定に分散しているシリコングラフト共重合体を使用することは、多くの他の製品にとってより望まれており且つ安価なことである。

水性トピカルパーソナルケア組成物、特にヘアスプレー組成物用のシリコングラフト共重合体の好まシタイプの一つは、アクリル酸単量体及びメタクリロキシプロピル末端キャップシリコンマクロマーを含有する。アクリル基は高度の極性を与え、それにより重合体が水又はヒドロアルコール性キャリアーへ溶解又は分散するので、アクリル酸単量体の使用は非常に望ましいことである。他の高極性溶媒、例えば多くのカチオン性単量体は重合体に対して類似の溶解性を与えるが、より吸湿性である傾向がある。これは、使用中に、特に湿った状態では製品を粘稠にしてしまう。不幸なことに、シリコングラフト共重合体は望ましくないほど速い速度で水性又はヒドロアルコール性の製品中で加水分解しがちであり、その結果共重合体残部からシリコン部分が離れてしまう。同じタイプのシリコンマクロマーは含有するがアクリル酸単量体は含有しない類似の共重合体はそのように速い速度では加水分解しない。従って、重合体がアクリル酸又は他の酸含有単量体を含有する場合、驚くべきことに加水分解の問題だけが起こることがわかった。

広範な種々の製品がヘアスタイリング重合体及び他のヘアケア及びスキンケア接着重合体用の主たる溶媒又は共溶媒として水を含有しているので、加水分解が関係する。それは、水分含量が高く且つ揮発性有機化合物（VOC）のレベルを減らした製品の開発に向けての最近の傾向からみて、特に係わり合いのある問題である。数多くの国々で先取りされ又は既に存在する55%及び85%規格というような、VOCレベルが減らされた製品の規格化の傾向は特に興味があるところである。

VOCのレベルが減らされたトピカルパーソナルケア製品の傾向としては、VOCベース配合物の全部又は一部が水性又はヒドロアルコール性配合物に置き換えられるであろう。

本発明の目的は、加水分解に対して改良された安定性を有するシリコングラ

フト共重合体を含有する水性又はヒドロアルコール性のトピカルパーソナルケア組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、シリコングラフト共重合体中にアクリル酸又は他の酸含有単量体を含有するか、そのような共重合体に見いだされる製品特性を与えることができる、上記したような組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記目的に合致し且つ揮発性有機化合物が比較的少ないか又はゼロレベルの組成物を提供することにある。当業者には明らかとなり、又は明らかとなるかもしれない本発明のこれらの又は他の利益は、以下に記載する本発明により得ることができる。

特記しないかぎり、全てのパーセンテージは全組成物の重量により計算され、全ての割合は重量ベースで計算される。特記しないかぎり、成分の量は活性レベルに基づいており、従って商業的にあるいは他の利用可能な材料に含まれる副生物やキャリアーは包含しない。本発明は、ここに記載の必須成分及び種々の任意及び／又は好ましい成分及び要素を含有し、又はそれらからなり、又はそれらから本質的になるものである。「溶解性」及び「不溶性」という用語は、特記しないかぎり、組成物中での特定成分の溶解度に関するものである。全ての粘度及び溶解度は、特記しないかぎり、25℃で測定されるものである。また、特記しないかぎり、組成物の重量パーセンテージは製品中に合体又は混入される可能性のある噴射剤を除外した組成物の全重量に基づくものである。

発明の要約

共重合体のシリコン部分の加水分解が実質的に改良又は省かれたことを特徴とする、水性又はヒドロアルコール性キャリアー及びシリコングラフト共重合体を含有するトピカルパーソナルケア組成物が本発明により得ることができる。このような組成物は、酸含有単量体を特定のタイプのシリコンマクロマーを選択して、シリコングラフト共重合体中に合体することにより得ることができる

ことがわかった。該シリコンマクロマーはアルケニルにより末端がキャップされたシリコンマクロマー及びスチレンにより末端がキャップされたシリコンマクロマー、およびそれらの混合物から選ばれる。シリコンマクロマーは、特にスチレン又はアルケニル末端キャップを介して単量体のエチレン性不飽和部分

と共有結合したスチレン又はアルケニル末端キャップシリコーン基を有するエチレン性不飽和の重合性単量体である。

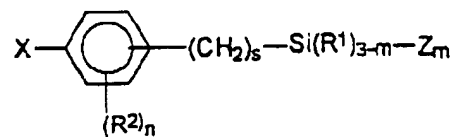
本発明の組成物は、ヘアケア、スキンケア、化粧品及びパーソナルクレンジング組成物を含む広範な種々のトピカルパーソナルケア用途に使用することができる。これらは、ヘアスプレー、ヘアローション、ヘアトニック、ムース、ヘアリンス及びシャンプーのようなヘアスタイリング製品に特に有用である。他の有用な特別の製品用途としては、皮膚湿潤剤及び他のスキンコンディショニング組成物、サンスクリーン剤、サンレストランニング組成物、スキנקレンジング組成物、抗ニキビ組成物、局所用麻酔組成物、及び他の薬剤含有局所用皮膚組成物のようなスキンケア組成物がある。スキンケア組成物は化粧品も含む。

本発明は、より詳しくは、加水分解に対して改良された抵抗性を有するシリコーングラフト共重合体を含有するトピカルパーソナルケア組成物を提供するものであり、該組成物は、

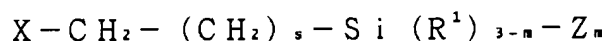
(a) 組成物の約0.1重量%～約50重量%の下記(i)、(ii)及び(iii)を含有するシリコーングラフト共重合体重合体：

(i)共重合体の約1重量%～約99重量%の酸含有単量体であって、該酸含有単量体の酸は、好ましくはカルボン酸及びスルホン酸及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれる；

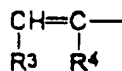
(ii)約1%～約50%の下記式を有するシリコーンマクロマー及びそれらの混合物：



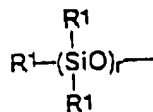
又は



[上記式中、sは0から約6の整数であり；mは1から3の整数であり；R¹はC₁～C₁₀のアルキル又はC₇～C₁₀のアルキルアリールであり；nは0～4の整数であり；Xは式：



(式中、 R^3 はH又は C_1-C_6 のアルキルであり； R^4 はH又は C_1-C_6 のアルキルであり；Zは式



(式中、 R^1 の各々は独立して、1～10の炭素原子を有するアルキル、アリール、又はアルキルアリールであり；rは約4～約700の整数である)] ；

(iii) 0%～約98%の付加的単量体、及びそれらの混合物；および

(b) 組成物の約1重量%～約99.9重量%の、毛髪又は皮膚への適用に適した前記シリコングラフト共重合体用の水性又はヒドロアルコール性溶剤；を含有し、その際該共重合体は該溶剤に可溶性又は分散性である。

本発明は、発明の詳細な記載の項により詳しく記載される。

発明の詳細な記載

本発明のトピカルパーソナルケア組成物は、一般に、(a) 約0.1重量%～約50重量%、好ましくは約0.2重量%～約20重量%、より好ましくは約0.5重量%～約15重量%、さらに好ましくは約1重量%～約10重量%、最も好ましくは約2重量%～約8重量%のスチレン又はアルケニル末端キャップシリコングラフト共重合体；(b) 約1重量%～約99.9重量%、好ましくは約50重量%～約99.8重量%、より好ましくは約60重量%～約99.5重

量%、さらに好ましくは約70重量%～約99重量%、最も好ましくは約80重量%～約98重量%の毛髪又は皮膚への適用に適したシリコングラフト共重合体用の水性又はヒドロアルコール性溶剤を含有する。シリコングラフト共重合体は水性又はヒドロアルコール性溶剤に可溶性又は分散性である。

本発明のトピカルパーソナルケア組成物は、定義すれば皮膚又は毛髪への局所的適用に適している。「皮膚又は毛髪への局所的適用に適している」とは、組成物が意図する手法で使用されたとき、皮膚又は毛髪への局所的適用が安全であり

且つ共重合体がその意図する利益をを与えるような手法で皮膚又は毛髪にデリバリーされるのに有効であることを意味する。

水性又はヒドロアルコール性溶剤

本発明の共重合体用の水性又はヒドロアルコール性溶剤は、水及び1種又はそれ以上の C_1-C_6 アルコール、好ましくは C_2-C_3 のアルコール、より好ましくは C_2 アルコール（即ち、エタノール）である。全水性又はヒドロアルコール性溶剤のレベルは上記されている。ヒドロアルコール性とは、溶剤の少なくとも約0.5重量%の水を含有する1種又はそれ以上のアルコールと水の混合物を意味する。

しかしながら、ヘアスプレー及びムースのような一般のヘアケア製品については、組成物は一般に、少なくとも約5%、より好ましくは少なくとも約10%、より好ましくは約20%の水を含有するであろう。

本発明の他の面では、本発明の組成物は揮発性有機化合物（VOC）のレベルが減少されているという特徴があり、約40%～約99.9%の水及び0%～約80%、好ましくは0～55%の一価アルコールを含有する。エアゾール又は非エアゾールヘアスプレー組成物の特に好ましい態様においては、組成物は約40%～約75%の水及び0%～約55%の一価アルコールを含有する。VOCが減少された組成物においては、VOCの全レベルは噴射剤を除いて組成物の約80重量%以下、好ましくは約55重量%以下である。

その目的のためには、VOCは20℃で0.1 mmHg以上の蒸気圧を有するか、12以下の炭素原子を含有する有機化合物（シリコンを含む）として定義され

る。反対に、同じ条件下で0.1 mmHg以上の蒸気圧を有するか、12を越える炭素原子を有する有機化合物は、ここでは非揮発性と定義される。

本発明のスチレン又はアルケニル末端キャップシリコングラフト共重合体は水性又はヒドロアルコール性溶剤に溶解性又は分散性である。これは、共重合体が溶剤に溶解又は分散しないことにより、溶剤と分離した又は非連続な相が存在する事態と対照的である。

本発明の精神又は趣旨から逸脱することなく、共重合体の溶解度を助けるため

に、付加的な溶剤、共溶剤及び溶解性補助剤を本発明の組成物に合体することができる。そのような成分の例としては、これらに限定されないが、二価アルコール及び三価アルコール、界面活性剤及び乳化剤がある。

スチレン／アルケニル末端キャップシリコングラフト共重合体

シリコングラフト共重合体（以下、時々共重合体ということがある）は本発明の必須成分を構成するものである。ここで使用する「共重合体」という用語は2つ又はそれ以上の単量体種の重合により導かれる重合体を意味する。該共重合体は、1種又はそれ以上の酸含有単量体、1種又はそれ以上のスチレン又はアルケニル末端キャップシリコンマクロマー（その混合物）及び場合により1種又はそれ以上の他のタイプの単量体の共重合により造られる。便利なのは、該共重合体は、しばしば前記単量体及びマクロマーから導かれるということができ、これは前記単量体及びマクロマーの共重合により造られることを意味する。ここで使用する「マクロマー」という用語は、高分子置換体により特徴づけられる単量体をいう。本発明の必須マクロマーはシリコンマクロマーであり、該マクロマーは高分子置換体としてシリコンを含有する。また、該共重合体はしばしば前記単量体及びマクロマーを含有するとされており、これは該共重合体が指摘の予備重合単量体及びマクロマーに相当する単位を有することを意味する。

酸含有単量体

本発明の共重合体は、共重合体の約1重量％～約99重量％の酸含有単量体を含有する。一般に、共重合体は、好ましくは約5重量％～約90重量％、より好ま

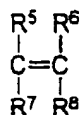
しくは約10重量％～約80重量％、最も好ましくは約15重量％～約75重量％の単量体を含有する。特定の組成物に好ましい酸含有単量体の特定のレベルは、配合物の種類、意図する用途、並びに共重合体中の他の単量体及びマクロマーの種類、及び共重合体の分子量により変えることができる。ヘアスプレー及び他のヘアケア組成物については、共重合体は組成物の約5重量％～約50重量％、好ましくは約10重量％～約35重量％、最も好ましくは約15重量％～約25重量％の酸含有単量体を含有する。

酸含有単量体はカルボン酸及びスルホン酸、最も好ましくはカルボン酸からなる群から選ばれる酸基を含有する単量体から選ぶことが好ましい。他の酸含有単量体も使用することができ、ホスホン酸含有単量体が含まれるが、これに限定されない。上記したタイプの酸含有単量体の組み合わせも使用することができる。

最終の共重合体中に存在する酸含有単量体単位は、重合性酸含有出発原料の単量体から又は重合により酸官能性に変性される重合性ノニオン単量体から導かれる。中和したもの、即ちその単量体の塩類は、酸含有単量体の用語に含まれるものである。中和について以下により詳しく述べる。

酸含有単量体の例としては、

(i) 下記式に相当する単量体を含むカルボン酸含有単量体およびそれらの混合物：



(式中、 R^5 及び R^6 は独立して、H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、好ましくは H 又はメチルであり； R^7 は H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル又は約 12 までの炭素原子を有するカルボン酸部分、好ましくは H 又はメチルであり； R^7 がカルボン酸部分であるときは、アクリル酸が好ましく； R^8 は 12 までの炭素原子を有するカルボン酸部分である)。

カルボン酸含有単量体の特定の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸半エステル、イタコン酸、フマル酸、及びクロトン酸、ヒ

ドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのようなヒドロキシル基含有アクリレート及び／又はメタクリレートを反応させた、琥珀酸及びフタル酸などのような多塩基酸無水物の半エステルがある。

(ii) スルホン酸含有単量体、例えばスチレンスルホン酸及びスルホアルキルアクリレート及びメタクリレート、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、より好ましくは C_2 のアルキルを有するもの、例えばスルホエチルアクリレート、スルホエ

チルメタクリレートなど。

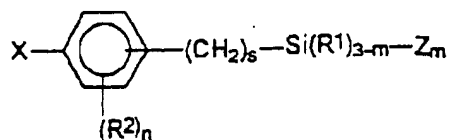
(iii) ホスホン酸含有単量体、例えばホスホオキシアルキルアクリレート及びメタクリレート、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のオキシアルキル基、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ のオキシアルキル基を有するもの。特別の例としては、ホスホオキシエチルアクリレート、ホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-酸ホスホオキシプロピルアクリレート、ホスホオキシプロピルメタクリレートなどがある。

好ましい酸含有単量体はカルボン酸及びスルホン酸である。カルボン酸が最も好ましい。非常に好ましい酸含有単量体の例は、アクリル酸、メタクリル酸、及びスチレンスルホン酸である。特に好ましい酸含有単量体はアクリル酸及びメタクリル酸である。

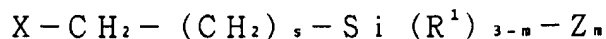
スチレン及びアルケニル末端キャップマクロマー

本発明の共重合体はその約1重量%～約50重量%、好ましい約2重量%～約40重量%、最も好ましい約5重量%～約25重量%のスチレン末端キャップシリコンマクロマー及びアルケニル末端キャップシリコンマクロマー、及びそれらの混合物を含有する。「スチレン」又は「アルケニル」末端キャップシリコンマクロマーとは、マクロマーがシリコン、即ちスチレン基又はアルケニル基を介して単量体にそれぞれ共有結合している高分子シロキサン又は「ポリシロキサン」基を含有することを意味する。

本発明の好ましいスチレン末端キャップシリコンマクロマー及びアルケニル末端キャップシリコンマクロマーは、それぞれ下記式で示されるもの、およびそれらの混合物である：

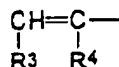


及び

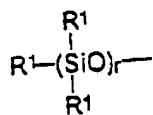


[式中、sは0から約6、好ましくは0、1又は2、より好ましくは0又は1の

整数であり；mは1から3、好ましくは1の整数であり； R^2 は C_1-C_{10} のアルキル又は C_7-C_{10} のアルキルアリールであり、好ましくは C_1-C_6 のアルキル又は C_7-C_{10} のアルキルアリールであり、より好ましくは C_1-C_2 のアルキルであり；nは0～4、好ましくは0又は1、より好ましくは0の整数であり；Xは下記式のエチレン性不飽和基（重合前）である：



（式中、 R^3 はH又は C_1-C_6 のアルキル、好ましくはH又は C_1-C_2 アルキルであり； R^4 はH又は C_1-C_6 のアルキル、好ましくはH又は C_1-C_2 アルキル、より好ましくはH又はメチルであり；Zは式



（式中、 R^1 の各々は独立して、1～10の炭素原子を有するアルキル、アリール、又はアルキルアリールであり、好ましくは C_1-C_6 のアルキルであり、より好ましくは C_1-C_2 アルキルであり、最も好ましくはメチルであり；rは約4～約700、好ましくは約50～約500、より好ましくは約100～約300の整数である）]。

ヘアスプレーのようなヘアケア組成物については、rは約150～約200であることが最も好ましい。スチレン末端キャップシリコーンマクロマーが好ましい。

マクロマーのシリコーン部分は芳香環のXに対してパラ位又はメタ位、より好ましいパラ位で置換されていることが好ましい。nが0でないときは、 R^2 基はメタ位で置換されていることが好ましい。オルト位は必ずしも未置換であることが好ましいというわけではない。

スチレン及びアルケニル末端キャップシリコーンマクロマー及びその製造法は当該技術において周知である。例えば、Holohan, George, Barrie and Parkerの“Monofunctional Polydimethylsiloxane Oligomers For Graft Copolymerization

", Macromol Chem. Phys. 195, 2965-2979 (1994年) 参照。この文献には、 $s = 0$ のスチレン末端キャップマクロマー及び $s = 0$ 又は整数のアルケニル末端キャップマクロマーであるシリコンマクロマーが開示されている。さらに、これにはそのマクロマーの製造法に関する記載も実験例部分に見いだされる。

付加的単量体

本発明の組成物は、一般に、上記酸含有単量体及びスチレン又はアルケニル末端キャップシリコンマクロマー以外の付加的な単量体を、共重合体の約0重量%～約98重量%、好ましくは約0重量%～約80重量%、より好ましくは約20重量%～約70重量%含有する。ヘアスプレーのようなヘアケア組成物においては、共重合体は40重量%～約70重量%の付加的単量体を含有することが好ましい。付加的単量体の使用は、以下に述べるが、他の共重合体のタイプ及びレベル、及び水性又はヒドロアルコール性溶剤のタイプ及び量に依存して、特に T_g を高めるために又は共重合体の溶解度の調節のために望ましいことである。付加的単量体がこの目的の一つ又は双方の全部又は一部に使用される場合は、該単量体は一般に、共重合体の少なくとも約1重量%、より一般には少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約10重量%のレベルで使用されるであろう。

広範な種々の付加的単量体を使用することができる。これらの単量体としては、ノニオン単量体、カチオン単量体及び両性単量体が含まれる。ノニオン単量体は低又は高極性単量体であることができる。カチオン単量体は、カチオン性状態で重合させることができ、又はノニオン先駆体として重合させ、ついで四級化する

るか、あるいはカチオン置換体を重合させることができる。カチオン単量体が使用される場合は、2つの帯電された基の間でのイオンの相互作用の発生を最小にするために、カチオン又は酸含有単量体の少なくとも1つの重量%が約10%以下、好ましくは約5%以下であることが好ましい。

低極性ノニオン単量体の例としては、メタノール、エタノール、アリルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2

メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、*t*-ブタノール、シクロヘキサノール、2-エチル-1-ブタノール、3-ヘプタノール、ベンジルアルコール、2-オクタノール、6-メチル-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキサノール、3,5,5-トリメチル-ヘキサノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、1-オクタデカノール、オレイアルコール、イソボルニルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのような $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールのアクリル酸及びメタクリル酸エステル、その際該アルコールは約1~18、好ましくは約1~12の平均炭素数を有することが好ましい；スチレン；*t*-ブチルスチレンのような、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキルを有するアルキルスチレン；酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルのようなビニルエステル；塩化ビニル；ビニルトルエン；ビニルカプロラクタム；塩化ビニリデン；アクリロニトリル；アルファ-メチルスチレンのような、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有するアルファ-アルキルスチレン；ブタジエン及びシクロヘキサジエンのような1,3-ジアルケン；エチレン及びプロピレンのような、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルケンであるエチレン性不飽和炭化水素；メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレートのような、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を有するアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；およびメチルビニルエーテルのような、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキルビニルエーテルである、アルキルビニルエーテルがある。他の低極性単量体としては、ジアクリレート及びジメタクリレート、例えばエチレングリコールジアクリ

レート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレートのようなアクリレート及びメタクリレート誘導体；及びジアセトンアクリルアミドがある。ここで使用される「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両者を意味する。

好ましい低極性ノニオン単量体としては、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレ-

ト、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート及びそれらの混合物がある。

高極性ノニオン単体の例としては、アクリルアミド；メタクリルアミド；N，N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド、特にC₁～C₆のアルキルを有するもの、好ましくはメチル、例えばN，N-ジメチルアクリルアミド；N-アルキルアクリルアミド、特にC₁～C₆のアルキルを有するもの、例えばN-*t*-ブチルアクリルアミド及びイソプロピルアクリルアミド；アクリレート及びメタクリレートアルコール、特にC₂～C₆の（メタ）アクリレートアルコール、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレート；ビニルピロリドン、アリルアルコール、及びビニルアルコール（重合後酢酸ビニルを加水分解して造られる）がある。

カチオン単体としては、四級化可能な、アミノ官能性のエチレン性不飽和単体、例えばスチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸のC₁～C₃のアルキルエステルのような（メタ）アクリレートのアミノ官能性誘導体がある。C₁～C₃のアルキルアミン、特にC₁～C₃のアミンが好ましい。三級アミン（例えば、トリアルキルアミン）は、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン及びその他のアルキルアミン誘導体を除外する必要はないが、使用に好ましいものである。ジメチルアミノC₁～C₃アルキルアミンは特に好ましいものである。これらの単体は重合の前、又は重合に引き続き四級化することができる。

カチオン単体としては下記のものがある：

(i) アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される単体であり、これを、以下（メタ）アクリル酸、及びアルキル中に1～5の炭素原子を有するトリアルキルアミンの四級化エピハロヒドリン生成物、例えば（メタ）アクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド及び（メタ）アクリロキシプロピルトリエチルアンモニウムブロマイドということがある。

(ii) （メタ）アクリル酸のアミン誘導体、または（メタ）アクリルアミドのア

ミン誘導体であり、これらは、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミド及び $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を有するジアルカノールアミン、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート又はジアミノプロピル(メタ)アクリルアミドから誘導される。

(iii) (1)塩酸又は乳酸のような酸で中和する、(2)塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル又はヨウ化エチルのようなハロゲン化アルキルで変性する、(3)モノクロロ酢酸エチル、モノクロロプロピオン酸メチルのようなハロゲン化脂肪酸エステルで変性する及び(4)硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルのような硫酸ジアルキルで変性することによる、上記(ii)の基の生成物の誘導体。

このような単量体の特定の例としては、(i) p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチルアミエチルスチレン；(ii) ジメチルアミノメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、及びジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドがある。また、カチオン単量体は、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのようなアリル化合物のアミン誘導体も包含する。

上記したように、カチオン単量体はカチオン型に重合するか、又はその代わりに、その先駆体の型に重合することができ、該先駆体は、ついで、例えば4級化剤(例えばモノクロロ酢酸エチル、硫酸ジメチルなど)によりカチオン型に変性される。

両性単量体の例としては、前記の(メタ)アクリル酸のアミン誘導体又は(メ

タ)アクリルアミドのアミン誘導体の双イオン誘導体があり、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの、モノクロロ酸カリウム、モノプロモプロピオン酸ナトリウム、モノクロロ酢酸のアミノメチルプロパノール塩、モノクロロ酢酸のトリエタノールアミン塩のようなハロゲン化脂肪酸塩による誘導体；およびプロパンサルトンで変性さ

れた、上記したような（メタ）アクリル酸、又は（メタ）アクリルアミドのアミン誘導体がある。

これらの単量体は、上記カチオン単量体のように、両性型又はその代わりとして、両性状態に変換されるその先駆体の型に重合することができる。

共重合体

本発明の共重合体は、毛髪又は皮膚へ適用したとき、効果的な接着性又は薄膜形成性を与える目的のために、少なくとも約20,000の重量平均分子量を有しているべきである。処理、美感性、特性、配合性などのような実際上の理由のために本発明の適用が制限される場合を除き、分子量の上限はない。一般には、重量平均分子量は約10,000,000未満、より一般には約5,000,000未満、好ましくは約3,000,000未満である。重量平均分子量は約50,000～約2,000,000が好ましく、より好ましくは約75,000～1,000,000、最も好ましくは約100,000～約750,000である。分子量は屈折率を用いた自在検量によるゲル透過クロマトグラフィー及びポリスチレン標準を用いた示差粘度検定により測定することができる。

本発明の共重合体は、乾燥したとき、少なくとも－20℃、好ましくは少なくとも20℃のT_gを有する薄膜を形成することが好ましいので、触ったとき粘稠又は「ねばねば」しない。T_gは約20℃～約120℃であることが好ましい。ここで使用する、「T_g」という略号は共重合体の非シリコーン主鎖のガラス転移温度のことである。T_gは示差走査熱量計（DSC）又は動的機械的分析によるような当該技術において周知の技術により測定することができる。

T_gは使用される種々の酸含有単量体及び付加的単量体のレベル及び種類を変えることにより調節することができる。

シリコーングラフト共重合体を製造する方法は、公開された技術で周知となっている。本発明のシリコーングラフト共重合体は、最終生成物が上記したような酸含有単量体及びスチレン末端キャップシリコーンマクロマーから構成されるように出発原料を選択するという付加的な要求に従わせて、公知の方法により製造することができる。シリコーングラフト共重合体の製造方法の例は、Mazurekの米国特許第4,693,935号（1987年9月15日発行）、Clemensらの米国特許第4,728,571

号(1988年3月1日発行)(これらの特許はここに参考として合体される)に詳しく記載されており、また、Suzukiらの米国特許第5,061,481号(1991年10月29日発行)、Suzukiらの米国特許第5,219,560号(1993年6月15日発行)、Hayamaらの米国特許第5,166,276号(1992年11月24日発行)、Bolichらの米国特許第5,100,685号(1992年3月31日発行)、Bolichらの米国特許第5,106,267号(1992年4月21日発行)、Ansher-Jacksonらの米国特許第5,100,657号(1992年3月31日発行)、Bolichらの米国特許第5,104,646号(1992年4月14日発行)、TorgersonらのE P O 0412707(1994年2月4日登録)、BolichらのE P O 0412704(1991年2月13日公開)、PefflyのE P O 92918969.4(1992年8月18日出願)、HozshuhらのE P O 92918839.9(1992年8月18日出願)、およびE P O 92919224.3[これらの全てはここに参考として合体される]に詳細に記載されている。

一般に、本発明の共重合体は、酸含有単量体及び使用することのできる他の単量体とシリコンマクロマーのフリーラジカル重合により造ることができる。フリーラジカル重合法の一般的原理はよく理解されている。例えば、ordainの“Principles of Polymerization”第2版, John Wiley & Sons, 1981, pp179-318参照。望ましい単量体は、十分な量の相互溶剤と共に、全て反応器に入れられるので、反応が完結したときには、反応粘度は妥当なものとなる。典型的な単量体の装入量は約20%～約50%である。望ましくない反応停止剤、特に酸素は必要に応じて除去される。これは、排気するか、アルゴン又は窒素のような不活性ガスでパージすることにより行われる。開始剤が導入され、たぶん熱的開始剤が使用され、反応は反応の誘導を引き起こすために必要な温度にされる。代わりに、レドックス又は輻射線誘導も望むならば使用することができる。重合は必要であるかぎり達成されるべき転化率が高いレベルで進められ、典型的には、数時間から数日である。ついで、通常は蒸発又は非溶剤の添加による沈殿により溶

剤が除去される。重合体は、必要ならば、さらに精製される。

本発明の共重合体は少なくとも一部を中和した形態にすることが好ましい。中和は組成物中の溶解性及び分散性を促進させることができる。また、中和形態の使用はシャンプー、石鹸、洗剤又は他のクレンジング製品の皮膚又は毛髪からの

除去を助ける。一般に、重合体の官能度の約10%~100%、好ましくは約20%~約90%、より好ましくは約40%~約85%が中和される。

慣用的に使用される塩基、有機物、又は金属は、いずれも中和のために使用することができる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物はシリコングラフト共重合体に使用するための適当な中和剤である。本発明のヘアスプレー組成物に使用する好ましい中和剤は水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムである。使用することのできる他の適当な中和剤の例としては、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール (AMPD)、アミン、特に2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、2-アミノ-1-ブタノール (AB)、モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、トリエタノールアミン (TEA)、モノイソプロパノールアミン (MIPA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)、トリイソプロパノールアミン (TIPA) 及びジメチルステラミン (DMS) がある。アミノ及び塩基 (金属及び有機物) の混合物も使用することができる。

未反応シリコンマクロマーが製品の性能を妨害する望ましくないほど高いレベルで存在する場合は、該マクロマーの除去を当該技術において公知の方法で行うことができる。使用することのできる一つの方法は、超臨界二酸化炭素のような超臨界流体抽出である。もう一つの一般に適用しうる方法は隔膜分離であり、当該技術の標準的手法により実施される。

本発明の共重合体に特に有用である精製法は極性溶剤による溶剤抽出である。適当な溶剤としては、 $C_3 \sim C_8$ の炭化水素、好ましくは $C_5 \sim C_6$ の炭化水素、例えばヘキサンがある。抽出を行う前に、重反応生成物は反応溶剤から (例えば、水で) 沈殿され、乾燥される。抽出溶剤は接着剤のポリシロキサングラフト重合体の非シリコン主鎖部分の平均Tg近くか、又はやや高い温度に加熱すること

が好ましい。この温度は、重合体は軟化するのに十分に高くあるべきであるが、重合体が凝結するほど高くてはならない。抽出溶剤及び反応生成物は溶剤の加熱前又は後に混合することができる。抽出溶剤及び重合体反応生成物は、好ましく

は過剰の溶剤中で、可溶製物質が除去されるのに妥当である期間、混合を維持すべきである。この期間は溶剤のリフラックス温度、共重合体のT_g、溶剤を実際に加熱する温度、未反応単量体の所望の除去レベル及び重合後に残っている低粘度物質、及び実施される溶剤抽出の回数に依存するであろう。典型的には、溶剤抽出の期間は約半時間から約1時間、より典型的には、半時間から1時間であろう。溶剤は、慣用の手段、例えばデカント、濾過などによる各サイクルの後に、乾燥又は蒸留により除去し、最終抽出サイクル後の生成物中に残っている痕跡の抽出溶剤を除去することができる。

重合体反応生成物、抽出物質及び精製された薄膜形成剤の分析は、当該技術において公知の慣用の技法により行うことができる。これらの技法としては、核磁気共鳴（NMR）、赤外分子量スペクトロスコピー、ゲル透過／サイズ除外クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、原子吸着及び発光スペクトロスコピー、及び滴定のような湿式法がある。

トピカルパーソナルケア組成物

本発明においては、ヘアケア組成物及びスキンケア組成物を含む種々のトピカルパーソナルケア組成物が意図される。ヘアケア組成物としては、ヘアスプレー（エアゾール及び非エアゾール）、ヘアトニック、ヘアローション、シャンプー、ヘアリンス及びムースがある。スキンケア組成物としては、皮膚保湿剤及び他のスキンコンディショニング組成物、サンスクリーン剤、サンレスタンニング組成物、スキנקレンジング組成物、抗ニキビ組成物、局所用鎮痛組成物及び他の薬剤含有局所用皮膚適用などがある。また、スキンケア組成物は、化粧品及び香気剤、特に顔面への使用を意図するものが含まれる。化粧品としては、例えばファンデーション；マスカラのようなアイメイクアップ；リップメイクアップがある。香気剤としては香料、コロソ水及びアフターシェイブがある。

本発明のトピカルパーソナルケア組成物は、共重合体が毛髪をスタイリングするために接着剤として、皮膚のコンディショニングために皮膚の表面を修飾するために、又は化粧外観の目的のために使用される生成物を包含する。本発明の共重合体は毛髪又は皮膚へ活性成分のデリバリーを促進するために使用することも

できる。本発明の共重合体の硬化中に形成される接着性薄膜による封じ込めの結果として、このような成分のための皮膚及び毛髪への永続性が高められる。このような活性成分の例としては、薬剤、化粧用活性剤（例えばヘア又はスキンコンディショナー、化粧品用染料及び顔料、香料及び香気剤など）、サンスクリーン活性剤（二酸化亜鉛又はチタンのような物理的光ブロック活性剤、並びにUV-A及び/又はUV-Bの選択的吸収により皮膚又は毛髪を保護する化学的サンスクリーンを含む）、及びサンレスタン剤がある。

本発明の組成物は、所望の製品の種類への使用が典型的に知られている如何なる成分、並びに本発明のステレン末端キャップシリコングラフト共重合体の機能を不当に妨害することなく望ましい利益を与える他の如何なる成分も含むように配合することができる。トピカルパーソナルケア組成物に使用するこのような種々の成分の非限定的記載は以下に与えられる。

トピカルパーソナルケア組成物は、広範な種々の揮発性物質、例えば、これらに限定されないが、アセトン、炭化水素（例えばイソブタン、ヘキサン、デセン）、ハロゲン化炭化水素（例えばフレオン）、リナロール、エステル（酢酸エチル、フタル酸ジブチル）、及び揮発性シリコーン誘導体（特にフェニルペンタメチルジシロキサン、メトキシプロピルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、クロロプロピルペンタメチルジシロキサン、ヒドロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンのようなシクロメチコーン、及び例えば、25℃で約15センチポアズ以下の粘度を有するジメチコーンのようなポリジメチルシロキサン）、及びそれらの混合物を含有することができる。これらの揮発性物質は通常、スプレー、トニック、ジェル及びムースのような局所用組成物に使用される。

ムース及びエアゾールヘアスプレーのようなエアゾールトピカルパーソナルケア組成物は、物質をデリバリーするために慣用の噴射剤を使用することができる。適当な噴射剤の例としては、トリクロロフルオロメタン、シクロロジフルオロ

メタン、ジフルオロエタン、シメチルエーテル、プロパン、n-ブタン又はイソブタンがある。エアゾール並びに非エアゾールスプレー製品としては、スプレー

量を高めるために界面活性剤を含有させることができる。適当な界面活性剤の例としては、ノニオン、カチオン、アニオン界面活性剤、及びそれらの混合物がある。フルオロ界面活性剤も本発明に含まれる。界面活性剤は本発明のスプレー製品、殊にスプレー量が製品の性能に影響するヘアスプレーのようなスプレー製品に特に望ましく、これは本発明の組成物が比較的低レベル揮発性有機化合物及び比較的高レベルの水を含有するからである。さもないと、本発明の高い水のレベルは反対にスプレー量に影響する。このような界面活性剤が使用される場合には、全組成物の約0.001重量%～約7.5重量%のレベルで存在させることが好ましい。噴射剤のレベルは所望のように調節することができる。一般には、ムース組成物の全組成物（噴射剤を除く重量基準で）の約3重量%～約30重量%であり、エアゾールヘアスプレー組成物は約15重量%～約50重量%である。他の製品形態中の噴射剤レベルは幅広く変えることができるが、一般には全組成物の約3重量%～約7重量%である。

適当なスプレー容器はこの技術において周知であり、慣用の非エアゾールポンプスプレー、即ち“アトマイザー”エアゾール容器又は上記したような噴射剤を含有する缶、及び噴射剤として圧縮空気を用いたポンプエアゾール容器がある。ポンプエアゾール容器は、例えばOlafssonの米国特許第4,077,441号（1978年3月7日発行）及びTerSteggeの米国特許第4,850,577号（1989年7月25日発行）[これらの特許は参考としてこの合本に採り入れられる]、及びGosselin, Lund, Sojka, and Lefebvreらの米国特許出願第07/839,648号「大きな直径バブルを利用するスプレー装置を組み込んだ消費製品包装」（1992年2月21日出願）に記載されている。圧縮空気を使用されるポンプエアゾールヘアスプレーは最近VIDAL SASSOON AIRSPRAYという商品名でプロクター・ギャンブル社から上市されている。

本発明の組成物は広範な種々の形態であることができる。例えば、単相組成物並びにエマルジョンであって、シリコングラフト共重合体が該エマルジョンの水相又はヒドロアルコール性相に存在するものである。例示的エマルジョンとしては、これらの限定されないが、水中油型、油中水型、水中油中水型及びシリコ

ン中水中油型エマルジョンがある。本発明のシリコングラフト共重合体は組

成物の水性又はヒドロアルコール相に存在するであろう。

組成物は広い範囲の粘度、好ましくは25℃で約1から約200,000cSの粘度を有することができる。

付加的成分

本発明のトピカルパーソナルヘアケア組成物には、広範な種々の付加的成分を使用することができる。非限定的例としては、下記のものがある。

医薬活性剤

本発明の組成物は安全且つ有効な量の医薬活性剤を含有することができる。ここで使用する「安全且つ有効な」という語句は、正常な医学的判定の範囲において、処理される状態を顕著に又は積極的に変えるのに十分に高いが、（妥当な利益／リスクで）厳しい副作用を避けるのに十分に低い活性剤の量を意味する。医薬活性剤の安全且つ有効な量は、特定の活性剤、皮膚への活性剤の浸透のための組成物の能力、塗布される組成物の量、処理される特定条件、処理される患者の年齢及び肉体的状態、状態の厳しさ、処理期間、併用治療の性質及び類似の因子により、変えられるであろう。

本発明の組成物に使用することができる医薬活性剤は、組成物の約0.1重量％～約20重量％含有することが好ましく、より好ましくは約0.1重量％～約10重量％、最も好ましくは約0.1重量％～約5重量％である。医薬活性剤の混合物も使用することができる。

医薬活性剤の非限定的例は下記のものを包含する。

本発明で有用な医薬活性剤としては抗ニキビ薬がある。本発明での使用に好ましい抗ニキビ薬としては、サリチル酸、硫黄、乳酸、グルコール酸、ピルビン酸、尿素、レゾルシノール及びN-アセチルシステインのような表皮剥離剤；レチン酸及びその誘導体（シス及びトランス）のようなレチノイド；過酸化ベンゾイル、オクトピロックス、エリスロマイシン、亜鉛、テトラサイクリン、トリクロサン、アゼライン酸及びその誘導体、フェノキシエタノール及びフェノキシプロパノール、酢酸エチル、クリンダマイシン及びメクロサイクリンのような抗生物

質及び抗微生物剤；フラビノイド、アルファ及びベータヒドロキシ酸のようなセ

ボスタート (sebastat) ; 硫酸サイムノール及びその誘導体、デオキシコレート及びコレートのような胆汁酸塩がある。サリチル酸が本発明での使用に好ましい。

本発明の組成物において有用な医薬活性剤としては、非ステロイド系抗鎮痛剤 (NSAIDS) がある。NSAIDS はつぎの範疇から選ぶことができる。プロピオン酸誘導体；酢酸誘導体；フェナミン酸誘導体；ビフェニルカルボン酸誘導体；及びオキシカムである。これらの NSAIDS の全ては Sunshine らの米国特許第 4,985,459 号 (1991 年 1 月 15 日発行) [ここに参考として合体される] に詳しく記載されている。プロピオン NSAIDS が最も好ましく、これらに限定されないが、アスピリン、アセトアミノフェノン、イブプロフェン、ナプロキセン、ベノキサプロフェン、フルビプロフェン、フェノプロフェン、フェンブフェン、ケトプロフェン、インドプロフェン、ピルプロフェン、カルプロフェン、オキサプロジン、プラノプロフェン、ミロプロフェン、チオキサプロフェン、スプロフェン、アルミノプロフェン、チアプロフェン酸、フルプロフェン及びブクロキシ酸がある。また、ヒドロコルチジン及びその類似物を含むステロイド抗鎮痛剤も有用である。

本発明の組成物に有用な医薬活性剤は、抗かゆみ止め剤を包含する。本発明に包含される好ましい抗かゆみ止め剤としてはメタジリジン及びトリメブラジンの医薬的に許容しうる塩がある。本発明において有用な医薬活性剤は麻酔薬を包含する。本発明の組成物に包含することが好ましい麻酔薬としては、リドカイン、ブピバカイン、クロロプロカイン、ジブカイン、エチドカイン、メピバカイン、テトラカイン、ディクロニン、ヘキシルカイン、プロカイン、コカイン、ケタミン、パラモキシシン、及びフェノールがある。本発明において有用な医薬活性剤は抗微生物薬 (抗菌剤、抗黴剤、抗原虫剤及び抗ウイルス剤) を包含する。本発明の組成物に包含することが好ましい抗微生物薬としては、 β -ラクタム薬、キノロン薬、シプロフロキサシン、ノルフロキサシン、テトラサイクリン、エリスロマイシン、アミカシン、トシクロサン、デオキシサイクリン、カプレオマイシン、クロロヘキシジン、クロロテトラサイクリン、オキシテトラサイクリン、オキ

シテトラサイクリン、クリンダマイシン、エタンブトール、メトロニダゾール、ペンタミジン、ジェンタミシン、カナマイシン、リネオマイシン、メタサイクリン、メタナミン、ミノサイクリン、ネオマイシン、ネチルミシン、パラモマイシン、ストレプトマイシン、トブラマイシン、ミコナゾール及びアマンファデインの医薬的に許容しうる塩がある。本発明の組成物に包含することが好ましい抗微生物薬としては、塩酸テトラサイクリン、エリスロマイシンエステル、ステアリン酸エリスロマイシン（塩）、硫酸アミカシン、塩酸ジオキシサイクリン、硫酸カプレオマイシン、グルコン酸クロロヘキシジン、塩酸クロロヘキシジン、塩酸クロロテトラサイクリン、塩酸オキシテトラサイクリン、塩酸クリンダマイシン、塩酸エタンブトール、塩酸メトロニダゾール、塩酸ペンタミジン、硫酸ジェンタミシン、硫酸カナマイシン、塩酸リネオマイシン、塩酸メタサイクリン、ピプリン酸メタナミン、マンデル酸メタナミン、塩酸ミノサイクリン、硫酸ネオマイシン、硫酸ネチルミシン、硫酸パロモマイシン、硫酸ストレプトマイシン、硫酸トブラマイシン、塩酸ミコナゾール、塩酸アマンファデイン、硫酸アマンファデイン、トリクロサン、オクトピロックス、バラクロロメタキシレノール、ニスタチン、トリナフテート及びクロトリマゾールがある。

広範な種々のアルファ及びベータヒドロキシ酸は、老化防止、減乾燥、皮膚脱皮、及びしわ及び美しい線の外観の減少を含む、皮膚の医薬用及び化粧用の目的に有用である。これらのものとして、サリチル酸、グルコール酸及び乳酸がある。

サンスクリーン剤も本発明には有用である。広範な種々のサンスクリーン剤がHaffeyらの米国特許最5,087,445号（1992年2月11日発行）；Turnerらの米国特許第5,073,372号（1991年12月17日発行）；Turnerらの米国特許第5,073,371号（1991年12月17日発行）及びSegarinらのCosmetics Science and Technology 第VII I章,189頁以降【これらは参考としてその全てがここに合体される】に記載されている。これらのサンスクリーン剤には、2-エチルヘキシル-p-メトキシシナメート、2-エチルヘキシル-N,N-ジメチル-p-アミノベンゾエート、p-アミノ安息香酸、2-フェニルベンツイミダゾール-5-スルホン酸、オクトクリレン、オキシベンゾン、ホモメチルサリシレート、オクチルサリシレー

ト

、4, 4'-メトキシ-*tert*-ブチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、3-ベンジリデン樟脳、3-(4-メチルベンジリデン)樟脳、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、酸化鉄及びそれらの混合物からなる群から選ばれるものがある。

一般に、サンスクリーン剤を本発明で有用な組成物の約0.5%～約20%含有することができる。実際の量は選択されるサンスクリーン剤及び所望の日光保護因子(SPF)に基づいて広範に変えられるであろう。SPFは紅斑に対するサンスクリーン剤の光保護の尺度が通常使用される。Federal Register, 第43巻, No.166, 38206-38269 (1978年8月25日) [その全体がこの参考として合体される] 参照。

また、サンレスタンニング剤も本発明においては有用であり、ジヒドロキシアセトン、グリセルアルデヒド、インドール及びその誘導体などが含まれる。これらのサンレスタンニング剤はサンスクリーン剤と組み合わせて使用することもできる。

他の有用な活性剤としては、ヒドロキノン、アスコルビン酸、こうじ酸及びメタ亜硫酸水素ナトリウム（これらに限定されない）を含む、皮膚漂白（又は美白）剤がある。

ヘアケア組成物に特に有用な他の有用な活性剤としては、ピリチオン亜鉛、オクトピロックス、ジ亜硫酸セレン、硫黄、コールタールなどのような抗ふけ活性剤がある。

ピリチオン亜鉛及びトリクロサン、並びに抗バクテリア剤も、体、特に腋の下用の抗発汗組成物及び脱臭組成物に使用することができる。

コンディショナー

本発明の組成物は毛髪又は皮膚用のコンディショナーを含有することができる。コンディショニング剤は典型的には、組成物の約0.05重量%～約20重量%、好ましくは約0.1重量%～約10重量%、より好ましくは約0.5重量%～約5重量%のレベルで使用される。ここで使用する非揮発性とは、上記した意

味を有する。

ここで有用な、特にヘアケア及びスキンケア組成物に有用なコンディショニング剤としては、非揮発性コンディショニング液体、例えば炭化水素、シリコーン液体、脂肪エステル、及び脂肪アルコール、並びにカチオン性物質がある。

コンディショニング液体は、一般に約3百万c s以下、好ましくは約2百万c s以下、より好ましくは約1.5百万c s以下の粘度を有する。

コンディショニング液体は、炭化水素油及び脂肪エステルからなる群から選ばれる液体を包含する。脂肪エステルは少なくとも10の炭素原子を有することで特徴づけられる化合物を包含し、脂肪酸又はアルコールから誘導されるヒドロカルビル鎖を有するエステル、例えばモノエステル、多価アルコールエステル、及びジ-及びトリカルボン酸エステルを包含する。脂肪エステルのヒドロカルビル基は他の適合性官能基、例えばアミド及びアルコキシ部分（例えば、エトキシ又はエーテル結合など）に共有結合しているか、それを含むことができる。

炭化水素油は環状炭化水素、直鎖脂肪族炭化水素（飽和又は不飽和）及び分岐鎖脂肪族炭化水素（飽和又は不飽和）を包含する。直鎖炭化水素油は約12～約19の炭素原子を含有することが好ましいが、必ずしも炭化水素がこの範囲に限定されるという意味ではない。分岐鎖炭化水素油は典型的には、多数の炭素原子を含有することができる。C₂～C₆アルケニル単量体のようなアルケニル単量体の高分子炭化水素もここに包含される。適当な物質の特定の例としては、パラフィン油、鉱油、飽和及び不飽和ドデカン、飽和及び不飽和トリデカン、飽和及び不飽和テトラデカン、飽和及び不飽和ペンタデカン、飽和及び不飽和ヘキサデカン及びそれらの混合物がある。好ましい炭化水素重合体は、イソブチレンとブテンの共重合体のようなポリブテンである。このタイプの商業的に入手可能な物質はAmoco Chemical Co. (イリノイ州シカゴ) のL-14ポリブテンである。

モノカルボン酸としては、式： $R'COOR$ （アルキル又はアルケニル基で、 R' 及び R の炭素原子の合計は少なくとも10、好ましくは20である）のアルコール及び／又は酸のエステルがある。

脂肪エステルは、例えば約10～約22の炭素原子を有する脂肪族鎖を持った

脂肪酸のアルキル又はアルケニルエステル、及びアルキル又はアルケニルアルコール誘導の約10～約22の炭素原子を有する脂肪族鎖を有するアルキル又はア

ルケニル脂肪アルコールカルボン酸エステル、及びこれらの組み合わせを包含する。その例としては、イソプロピルイソステアレート、ヘキシルラウレート、イソヘキシルラウレート、イソヘキシルパルミテート、イソプロピルパルミテート、ドデシルオレエート、イソデシルオレエート、ヒキサデシルステアレート、デシルステアレート、イソプロピルイソステアレート、ジヘキシルデシルアジペート、ラウリルラクテート、ミリスチルラクテート、セチルラクテート、オレイルステアレート、オレイルオレエート、オレイルミスチレート、ラウリルアセテート、セチルプロピオネート及びオレイルアジペートがある。しかしながら、モノカルボン酸エステルは、脂肪族鎖の炭素原子の合計数が少なくとも10であるかぎり、必ずしも少なくとも1つの鎖が少なくとも10の炭素原子を有する必要はない。この例としてはジイソプロピルアジペート、ジイソヘキシルアジペート及びジイソプロピルセバケートがある。

カルボン酸のジー及びトリアルキル及びアルケニルエステルも使用することができる。これらのものとしては、例えばスクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸及びオクタン酸の $C_1 \sim C_{22}$ エステル（好ましくは $C_1 \sim C_6$ ）のような $C_4 \sim C_8$ のカルボン酸のエステルがある。特定の例としては、イソセチルステアロイルステアレート、ジイソプロピルアジペート、及びトリステアリルシトレートがある。

多価アルコールエステルとしては、アルキレングリコールエステル、例えばエチレングリコールモノ及びジー脂肪酸エステル、ジエチレングリコールモノ及びジー脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールモノ及びジー脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ及びジー脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコールモノオレエート、ポリプロピレングリコール2000モノステアレート、エトキシ化プロピレングリコールモノステアレート、グリセリルモノー及びジー脂肪酸エステル、ポリグリセロールポリ脂肪酸エステル、エトキシ化グリセリルモノステアレート、1, 3-ブチレングリコールモノステアレート、1, 3-ブチレング

リコールジステアレート、ポリオキシエチレンポリオール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルがあり、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルはここで使用するのに満足すべき多価アルコールである。

グリセライドはモノー、ジー及びトリーグリセライドを包含する。特に、グリセロール及び長鎖のカルボン酸、例えば $C_{10} \sim C_{22}$ カルボン酸ノモノー、ジー及びトリーエステルが含まれる。このタイプの物質の変体は、植物及び動物の脂肪及び油、例えばキャスター油、ベニバナ油、綿種油、コーン油、オリーブ油、タラ肝油、アーモンド油、アボカド油、パーム油、ごま油、ラノリン油、大豆油から得ることができる。合成油としては、トリオレイン及びトリステアリングリセリルジラウレートが含まれる。好ましいグリセライドはジー及びトリーグリセライドである。トリグリセライドが特に好ましい。

他のコンディショニング剤液体は、脂肪アルコール、好ましくはステアシル及びセチルアルコールのような $C_{10} \sim C_{22}$ アルコールを包含する。

さらに、毛髪及び／又は皮膚用の他のコンディショニング剤としては、尿素；グアニジン；種々の形態のアロエベラ（例えばアロエベラゲル）；ソルビトール、グリセロール、ヘキサントリオール、プロピレングリコール、ブチレングリコールヘキセングリコール及などのようなポリヒドロキシアアルコール；砂糖及び澱粉誘導体（例えばアロコキシル化グルコース）；ヒyaluron酸；ラクタアミドモノエタノールアミン；アセトアミドモノエタノールアミン；及びそれらの混合物がある。

シリコーンコンディショニング剤

本発明の任意成分は非揮発性のシリコーンコンディショニング剤である。

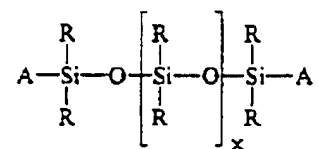
本発明に使用されるシリコーンコンディショニング剤は、25℃で、約1000～2,000,000センチストーク、より好ましくは約10,000～1,800,000センチストーク、もっと好ましくは約100,000～1,500,000センチストークの平均粘度を有することが好ましい。本発明におけるシリコーンは、一般にDow Corning Corporation Test Method CTM0004（1970年7月20日）に記載のガラス細管粘度計により測定することができる。

シリコンコンディショニング剤は、典型的には、組成物の約0.05重量%～約10重量%、好ましくは約0.1重量%～約10重量%、より好ましくは約0.5重量%～約8重量%、最も好ましくは約0.5重量%～約5重量%の量で

使用される。

適当な不溶性、非揮発性シリコン液体としては、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテルシロキサン共重合体及びそれらの混合物がある。ヘアコンディショニング特性を有する他の不溶性、非揮発性シリコン液体も使用することができる。本発明におけるシリコンは、シリコン液体又はシリコンガムであることができる。「シリコン液体」という用語は、25℃で1,000,000センチストーク以下の粘度を有する流動性シリコン物質を意味する。一般に、該液体の粘度は約5と1,000,000センチストーク、好ましくは約10と約100,000センチストークの間にある。

本発明でのシリコン液体は下記構造のポリアルキル又はポリアリールシロキサンを包含する：



(式中、Rはアルキル又はアリールであり、xは約1～約8000、好ましくは約5～約8000の整数であり、Aはシリコン鎖の末端をブロックしている基を表す)

。

シロキサン鎖に又はシロキサン鎖の末端(A)で置換しているアルキル又はアリール基(R)は、シリコンが室温で液体を保持し、疎水性であり、毛髪に付けたときに刺激性、毒性、その他の害がなく、組成物の他の成分と相溶性であり、通常の使用及び貯蔵条件下で化学的に安定であり、コンディショニングヘアに沈着しうる限り、いかなる構造をも有することができる。

適当なA基としては、メチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びアリールオキシがある。珪素原子の2つのR基は同じか又は異なる基を表す。好ましくは

、2つのRは同じ基である。適当なR基はメチル、エチル、プロピル、フェニル、メチルフェニル及びフェニルメチルである。好ましいシリコーンはポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン及びポリメチルフェニルシロキサンである。ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

使用することのできる非揮発性ポリアルキルシロキサン液体としては、例えばポリジメチルシロキサンである。これらのシロキサンは、例えばGeneral Electric CompanyからViscasil 及び SF 96として、Dow Corning からDow Corning 200系列として入手可能である。

ポリアルキルアリールシロキサン液体としては、例えばポリメチルフェニルシロキサンがある。これらのシロキサンはGeneral Electric Companyから SF 1075メチルフェニル流体として、Dow Corning からDow Corning 556 Cosmetic Grade Fluidとして入手可能である。

使用することのできるポリエーテルシロキサン共重合体としては、例えばポリプロピレンオキサイド変性ポリジメチルシロキサン（例えば、Dow Corning DC-1248）があるが、エチレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの混合物も使用することができる。エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの量は、水及び組成物への溶解性を妨げるのに充分でなければならない。

シリコーンコンディショニング剤に特に有用な他のシリコーン物質は不溶性シリコーンゴムである。ここで用いる「シリコーンゴム」という用語は、25℃での粘度が1,000,000センチストーク以上のポリオルガノシロキサンを意味する。シリコーンゴムについては、Spitzerらの米国特許第4,152,416号(1979年5月1日発行)及びNo.11, Water, Chemistry and Technology of Silicone, New York: Academic Press 1968に記載されている。また、シリコーンゴムはGeneral Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30, SE 33, SE 54及びSE 76にも記載されている。これらの記載文献のすべてはここに参考として合体される。「シリコーンゴム」は、典型的には、約200,000以上、一般には約200,000～約1,000,000の分子量を有する。特定の例としては、ポリジメチルシロキサン(ポリジメチル

シロキサン)(メチルビニルシロキサン)共重合体、ポリ(ジメチルシロキサン)(ジフェニルシロキサン)(メチルビニルシロキサン)共重合体及びそれらの混合物を包含する。

カチオン重合体ヘアコンディショニング剤

本発明の組成物は、毛髪用水溶性カチオン有機重合体コンディショニング剤を含有することができる。この高分子カチオンコンディショニング剤は、一般にシャンプー組成物の約0.05重量%～約5重量%、好ましくは約0.1重量%～約4重量%、より好ましくは約0.2重量%～約3重量%の量で存在する。「水溶性」カチオン有機重合体とは、25℃で水(蒸留水又はその等価物)に0.1%の濃度において肉眼で実質的に透明な溶液を形成するのに十分に水に溶ける重合体を意味する。この重合体は0.5%、好ましくは1.0%の濃度で実質的に透明な溶液を形成するのに十分に溶けることが好ましい。本発明におけるカチオン重合体は、一般に少なくとも約5000、典型的には少なくとも約10,000であって一千万までの重量平均分子量を有する。分子量は約10,000～約2,000,000が好ましい。カチオン重合体は、一般に、四級アンモニウム又はカチオンアミノ部分、またはそれらの混合物のようなカチオン性窒素含有部分を有する。

水溶解度の規準が合致するかぎり、いずれのアニオン性対イオンをカチオン重合体のために使用することができる。適当な対イオンは、ハライド(例えば、 Cl^- , Br^- , I^- 又は F^- 、好ましくは Cl^- , Br^- 又は I^-)、サルフェート及びメチルサルフェートである。ここで除外しないように、他のものも使用することができる。

カチオン性窒素含有部分は、一般にカチオンヘアコンディショニング重合体の全単量体単位の機能の置換基として存在する。従って、カチオン重合体は、四級アンモニウム又はカチオンアミノ置換単量体単位及びここではスパーサー単量体という他の非カチオン単位のコポリマー又はターポリマーを含有する。このようなポリマーは当業者に公知であり、種々のものをCTFA Cosmetic Ingredient Dictionary 第3版 Estrin, Crosley & Haynes編(The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Inc., 1982)に見いだすことができる。

適当なカチオン重合体としては、例えばカチオンアミン又は四級アミン官能基を有するビニル単量体と、アクリルアミド、メタクリルアミド、アルキル及びジアルキルアクリルアミド、アルキル及びジアルキルメタクリルアミド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルカプロラクトン及びビニルピロ

リドンのような水溶性スペーサー単量体との共重合体を包含する。アルキル及びジアルキル置換単量体は、好ましくは $C_1 \sim C_7$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を有する。他の適当なスペーサー単量体は、ビニルエステル、ビニルアルコール（ポリビニル酢酸の加水分解により製造される）、無水マレイン酸、プロピレングリコール及びエチレングリコールである。

カチオン性アミンは、特定の種類及びシャンプーのpHに依存して、一級、二級又は三級アミンであることができる。一般には、二級又は三級アミンであり、特に三級アミンが好ましい。

アミン置換ビニル単量体はアミン形態に重合され、ついで場合により、四級化反応によりアンモニウムに変換される。また、アミンは重合体の形成に引き続き同様に四級化される。例えば、三級アミン官能体は、式： $R'X$ （ R' は、短アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_7$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキル基； X は四級されたアンモニウムにより水溶性塩を形成するアニオンである）の塩との反応により四級化することができる。

適当なカチオン性アミン及び四級アンモニウム単量体としては、例えばジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノアルキルアミノアクリレート、モノアルキルアミノメタクリレート、トリアルキルメタクリルオキシアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアクリルオキシアルキルアンモニウム塩、ジアリル四級アンモニウム塩、及びピリジニウム、イミダゾリウムのような環状カチオン性窒素含有環を有するビニル四級アンモニウム単量体及び四級化ピロリドン、例えばアルキルビニルイミダゾリウム、アルキルビニルピリジニウム、アルキルビニルピロリドン塩で置換された化合物がある。これらの単量体のアルキル部分は、好ましくは $C_1 \sim C_3$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_2$ アルキルのような低級アルキルが好ましい。

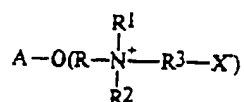
本発明で使用する適当なアミン置換ビニル単量体としては、ジアルキルアミノアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドがあり、その際アルキル基は好ましくは $C_1 \sim C_7$ 、より好ましくは $C_1 \sim C_3$ のアルキルである。

本発明におけるカチオン重合体はアミン-及び/又は四級アンモニウム-置換単量体及び/又は相溶性スペーサー単量体から導かれる単量体単位の混合物を含むことができる。

適当なカチオンヘアコンディショニング重合体としては、例えば1-ビニル-2-ピロリドンと1-ビニル-3-メチルイミダゾリウム塩の共重合体(例えば塩化物塩)(The Cosmetic, Toiletry, and Frsgrsnce Association, "CTFA"によりPolyquaternium-16として引用)、例えばBASF Wyandotte Corp.からLUVIQUATの商品名で商業的に入手可能なもの(例えば、LUVIQUAT FC 370); 1-ビニル-2-ピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体(CTFAによりPolyquaternium-11として引用)、例えばGAF CorporationからGAFQUATの商品名で商業的に入手可能なもの(例えばGAFQUAT 755N); カチオンジアリル四級アンモニウム含有重合体、例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー及びアクリルアミドとジメチルジアリルアンモニウムクロライドの共重合体(それぞれ、CTFAにPolyquaternium 6及びPolyquaternium 7として引用)、ここに参考として合体される米国特許第4,009,256号に記載の、3~5の炭素原子を有する不飽和カルボン酸のホモ-及びコポリマーのアミノ-アルキルエステルの鉍酸の塩がある。

使用することのできる他のカチオン重合体としては、カチオン性セルロース誘導体及びカチオン性澱粉誘導体のようなポリサッカライド重合体がある。

本発明において適したカチオンポリサッカライド重合体は下記式のものを包含する：



Aは、澱粉又はセルロース無水グルコース残基であり、Rはアルキレンオキシアルキレン、ポリアルキレン又はヒドロキシアルキレン基、またはそれらの組み合わせであり、R¹、R²及びR³は独立して、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアルキル又はアルコキシアリール基であって各々は約18までの炭素原子を有し、各々のカチオン部分についての炭素原子

の合計数(R¹、R²及びR³の炭素原子の合計)は約29以下であることが好ましく、Xは上記したようなアニオン対イオンである。

カチオン性セルロースはAmerican Corp.から入手可能であり、CTFAにPolyquaternium 10として引用され、トリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応されたヒドロキシエチルセルロースの塩であるPolymer JR及びLR系列の重合体である。他の種類のカチオン性セルロースとしては、CTFAにPolyquaternium 24として引用され、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応されたヒドロキシエチルセルロースの高分子四級塩がある。これらの物質はPolymer LM-200の商品名でAmerican Corp.から入手可能である。

使用することのできる他のアニオン重合体は、カチオン性グアガム誘導体であり、例えばグアヒドロキシプロピルトリモニウムクロライド(Celanese Corp.からJaguar系列として商業的に入手可能)である。他の物質としては、四級窒素含有セルロースエーテル(例えば、ここに参考として合体される米国特許第3,962,418号に記載)及びエーテル化されたセルロースと澱粉の共重合体(例えば、ここに参考として合体される米国特許第3,958,561号に記載)がある。

カチオン界面活性コンディショニング剤

本発明においてコンディショニング剤として有用なカチオン界面活性剤としては、四級アンモニウム塩又は脂肪アミンの塩がある。好ましい四級アンモニウム塩化は、アルキルが12～22の炭素原子を有し、長鎖脂肪酸から誘導されるジアルキルジメチルアンモニウムクロライドである。四級アンモニウム塩の代表例

としては、ジタロウジメチルアンモニウムクロライド、ジタロウジメチルアンモニウムメチル硫酸、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、及びジ（水素化タロウ）アンモニウムクロライドがある。本発明において有用な他の四級アンモニウム塩は、タロウプロパンジアンモニウムクロライドのようなジカチオン体である。四級イミダゾリニウム塩も本発明においては有用である。このような物質の例は、 $C_{12} \sim_{22}$ アルキルを有するイミダゾリニウムであり、例えば、1-メチル-1-[(ステアロイルアミド)エチル]-2-ペンタデシル-4,5-ジヒドロイミダゾリニウムクロライド、1-メチル-1-[(パルミトイルア

ミド)エチル]-2-ペンタデシル-4,5-ジヒドロイミダゾリニウムクロライド、1-メチル-1-[(タロウアミド)エチル]-2-タロウイミダゾリニウムメチル硫酸である。本発明においては脂肪アミンの塩も有用である。このような化合物の例としては、ステアリルアミンヒドロクラライド、ソイアミンヒドロクラライド及びステアリルアミンホルメートがある。有用なコンディショニング剤はBolichの米国特許第4,387,090号（1983年6月7日発行）[ここに参考として合体される]に記載されている。

カチオン界面活性コンディショニング剤は一般に、組成物の約0.1重量%～約5重量%のレベルで使用される。

界面活性剤

界面活性剤は本発明の組成物の任意成分である。これを存在させるときは、界面活性剤は典型的には組成物の約0.05%～約50%を含有する。界面活性剤はシャンプー及びスキנקレンジング組成物のようなクレンジング組成物に特に有用であり、これら及び本発明の他のタイプの組成物における広範な種々の他の目的に使用することができる。例示的な使用としては、エマルジョン、他の成分の溶解剤、及びコンディショニング（特にカチオン界面活性剤）がある。シャンプー及び他のクレンジング組成物についての界面活性剤のレベルは、組成物の約5%～約30%が好ましく、より好ましくは約12%～約25%である。コンディショナーについては、界面活性剤の好ましいレベルは約0.05%～約5%である。本発明の組成物において有用な界面活性剤はアニオン、カチオン及び両性

界面活性剤を包含する。本発明において有用な広範な種々の界面活性剤については、McCallらの米国特許第5,151,209号（1992年9月29日発行）；Steuriらの米国特許第5,151,210号（1992年9月29日発行）；及びWellsらの米国特許第5,120,532号（1992年6月9日発行）〔これらは全て参考としてここに合体される〕に記載されている。

本発明において有用なアニオン洗剤としては、アルキル及びアルキルエーテル硫酸がある。これらの物質は、典型的にはそれぞれ、式： ROSO_3M 及び $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{OSO}_3\text{M}$ （Rは約10～約20の炭素原子を有するアルキル

又はアルケニルであり、xは1～10であり、Mは水溶性カチオン、例えばアンモニウム、ナトリウム、カリウム及びトリエタノールである）を有する。

アニオン界面活性剤の他の適した種類のものは、一般式：



（ R_1 は約8～約24、好ましくは約12～約18の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の、飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基から選ばれ、Mはカチオンである）の有機硫酸反応生成物の水溶性塩である。重要な塩は、約8～約24、好ましくは約12～約18の炭素原子を有する、イソー、ネオー及びn-パラフィンを含むメタン系炭化水素の有機硫酸反応生成物の塩、および漂白及び加水分解を含む公知のスルホン化法により得られるスルホン化剤、例えば、 SO_3 、 H_2SO_4 、オレウムである。アルカリ金属及びアンモニウムスルホン化 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ パラフィンが好ましい。

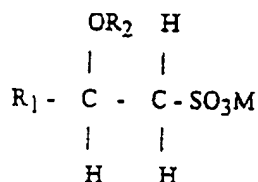
本発明の範囲に入るアニオン界面活性剤の付加的な例は、イセチオン酸でエステル化され且つ水酸化ナトリウムで中和された、例えばココナツ油から導かれる脂肪酸の反応生成物であり、脂肪酸が例えばココナツ油から導かれるタウリン酸メチルの脂肪酸アミドのナトリウム又はカリウム塩である。他のアニオン界面活性剤は米国特許第2,486,921号、第2,486,922号及び第2,396,278号に記載されている。

さらに他のアニオン界面活性剤としては、琥珀酸エステルに分類されるものがある。この分類に属するものはN-オクタデシルスルホ琥珀酸二ナトリウム；N

ー（１，２－ジカルボキシエチル）－Ｎ－オクタデシルスルホ琥珀酸四ナトリウム；スルホ琥珀酸ナトリウムのジアミルエステル；スルホ琥珀酸ナトリウムのジヘキシルエステル；スルホ琥珀酸ナトリウムのジオクチルエステルのような界面活性剤である。

本発明で使用する他の界面活性剤は約１２～約２４の炭素原子を有するオレフィンスルホネートである。「オレフィンスルホネート」という用語は、ここでは、非錯化三酸化硫黄によりα－オレフィンをつルホン化し、ついで、反応中に形成されたスルホネートを加水分解して対応するヒドロキシアлкァンスルホネートにする条件下に、酸反応混合物を中和することにより製造される化合物を意味

することに使用される。オレフィンスルホネートが誘導されるα－オレフィンは約１２～約２４、好ましくは約１４～約１６の炭素原子を有するモノオレフィンである。アニオン有機界面活性剤の他の分類はβ－アルカンスルホネートである。これらの化合物は下記一般式を有するものである：



R₁は約６～約２０の炭素原子を有する直鎖アルキル基、R₂は約１（好ましくは）～約３の炭素原子を有する低級アルキル基、Mは上記したような水溶性カチオンである。

多くの付加的な非せっけん合成アニオン界面活性剤については、Allured Publishing Corporation発行 McCutcheon's, Detergent and Emulsifiers, 1984 Annual（ここに参考として合体される）に記載されている。Laughlinらの米国特許第3,929,678号（1975年12月30日発行）は多くの他のアニオン界面活性剤並びに他の種類の界面活性剤を開示しており、ここに参考として合体される。せっけんもアニオン界面活性剤として使用することができる。

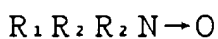
ノニオン界面活性剤は、アルキレンオキサイド基（本来親水性）を本来脂肪族又はアルキル芳香族でありうる有機疎水性化合物で縮合させることにより製造さ

れる化合物であると、広義には定義することができる。この種のノニオン界面活性剤の例は下記のとおりである：

1. エチレンオキサイドと、プロピレンオキサイド及びエチレンジアミンの反応から得られる生成物との縮合から導かれるもの。

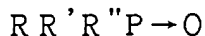
2. 直鎖又は分岐鎖の約8～約18の炭素原子を有する脂肪族アルコールとエチレンオキサイドの縮合生成物、例えばココナツアルコールエチレンオキサイド縮合物であり、ココナツアルコール部分は約10～約14の炭素原子を有する。

3. 長鎖三級アミノオキサイド、例えば下記一般式に相当するもの



R_1 は約8～約18の炭素原子、0～約10のエチレンオキサイド部分及び0～約1のグリセリル部分からなるアルキル、アルケニル又はモノヒドロキシアアルキル基であり、 R_2 及び R_3 は約1～約3の炭素原子及び0～約10のヒドロキシ基、例えばメチル、エチル、プロピル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピル基（式中の→印は半極性結合を表す）である。

4. 下記一般式に相当する長鎖三級ホスフィン：



R は鎖中に約8～約18の炭素原子、0～約10のエチレンオキサイド部分及び0～約1のグリセリル部分からなるアルキル、アルケニル又はモノヒドロキシアアルキル基であり、 R' 及び R'' は各々約1～約3の炭素原子を有するアルキル又はモノヒドロキシアアルキル基である。式中の→印は半極性結合を表す。

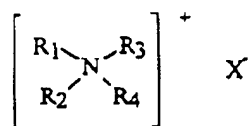
5. 約1～約3の炭素原子の短鎖アルキル又はヒドロキシアアルキル基1個及び約8～約20の炭素原子、0～約10のエチレンオキサイド部分及び0～約1のグリセリル部分を含有するアルキル、アルケニル、ヒドロキシアアルキル又はケトアルキル基を含む長疎水性鎖1個を含有する長鎖ジアルキルスルホキシド。例えば、オクタデシルメチルスルホキシド、2-ケトトリデシルメチルスルホキシド、3, 6, 9-トリキサオクタデシル 2-ヒドロキシエチルスルホキシド、ドデシルメチルスルホキシド、オレリ 3-ヒドロキシプロピルスルホキシド、テトラデシルメチルスルホキシド、3-メトキシトリデシルメチルスルホキシド、

3-メトキシトリデシルメチルスルホキシド、3-ヒドロキシトリデシルメチルスルホキシド、3-ヒドロキシ-4-ドデコキシブチルメチルスルホキシドがある。

6. N-ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、例えば少なくとも3つのヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ官能基含有ポリヒドロキシヒドロカルビルC₉~C₁₉脂肪酸アミドで、これは好ましくはグルコース、フラクトース、マルトース、ラクトースなどから誘導されるもの。このタイプの界面活性剤はE.R.Wilsonの米国特許第2,965,576号(1960年12月2日発行)[ここに参考として合体される]に記載されている。

本発明の組成物に有用なカチオン界面活性剤は、特にコンディショナー組成物は、本発明の水性組成物に溶かしたときに陽性に荷電されるアミノ又は四級アンモニウム親水性部分を含有する。本発明で有用なカチオン界面活性剤については、全てがここに参考として合体される、下記文献に記載されている。M.C.Publishing Co.の McCutcheon's, Detergents & Emulsifiers, (North American edition 1979); Schwartzらの Surface Active Agent, Their Chemistry and Technology, New York, Inter Publishers, 1949; Hilferの米国特許第3,155,591号(1964年11月3日発行); Laughlinらの米国特許第3,929,678号(1975年12月30日発行); Baileyらの米国特許第3,959,461号(1976年5月25日発行); Bolich Jr. らの米国特許第4,387,090号(1983年6月7日発行)。本発明の組成物がカチオン界面活性剤を含有する場合は、一般に約0.05%~約5%で存在する。

本発明で有用な四級アンモニウム含有カチオン界面活性剤には、下記一般式のものがある：



(式中、R₁~R₄は独立して、約1~約22の炭素原子を有する脂肪族基、または約12~約22の炭素原子を有する芳香族、アルコキシ、ポリオキシアリキレ

ン、アルキルアミド、ヒドロキシアミド、アリール又はアルキルアリール基である)。

本発明で有用な他の四級アンモニウム塩はタロウプロパンジアニモニウムジクロライドのようなジ四級アンモニウム塩である。

四級アンモニウム塩としては、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドがあり、その際、アルキル基は約12～約22の炭素原子を有し、水素化牛脂脂肪酸のような長鎖脂肪酸から導かれる(牛脂脂肪酸は R_1 及び R_2 が主として16～18の炭素原子である四級化合物を生成する)。本発明において有用な四級アンモニウム塩としては、ジタロウジメチルアンモニウムクロライド、ジタロウジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジヘキサデシルジメチルアンモニウム

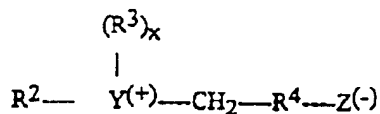
クロライド、ジ(水素化牛脂)ジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジエオコシオールジメチルアンモニウムクロライド、ジドコシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ(水素化牛脂)ジメチルアンモニウムアセテート、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムアセテート、ジタロウジプロピルアンモニウムホスフェート、ジタロウジメチルアンモニウムニトレート、ジ(ココナツアルキル)ジメチルアンモニウムクロライド及びステアシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを包含する。ジタロウジメチルアンモニウムクロライド、ジセチルジメチルアンモニウムクロライド、ステアシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド及びセチルトリメチルアンモニウムクロライドは本発明で有用な好ましい四級アンモニウム塩である。ジ(飽和又は不飽和牛脂)ジメチルアンモニウムクロライドは特に好ましい四級アンモニウム塩である。

一級、二級及び三級脂肪アミンの塩も適した界面活性剤物質である。このようなアミンのアルキル基は約12～約22の炭素原子を有することが好ましく、置換又は未置換であってもよい。本発明で有用なアミンとしては、ステアルアミド、プロピルジメチルアミン、ジエチルアミノエチルステアルアミド、ジメチルステアルアミン、ジメチルソヤアミン、ソヤアミン、ミリスチルアミン、トリデシルアミン、エチルステアシルアミン、N-タロウプロパンジアミン、エトキシ化(

5モルE O) ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミン及びアラチジルベヘニルアミンを包含する。適当なアミン塩としては、ハロゲン、アセテート、ホスフェート、ナイトレート、シトレート、ラクテート及びアルキルサルフェート塩がある。このような塩としては、ステアリルアミンヒドロクロライド、ソヤアミンクロライド、ステアリルアミンホルメート、N-タロウプロパンジアミンジクロライド及びステアルアミドジプロピルジメチルアミンシトレートがある。本発明において有用な界面活性剤に包含されるカチオンアミン界面活性剤については、ここに参考として合体されるNochtigalらの米国特許第4,275,055号(1981年6月23日発行)に開示されている。

両性界面活性剤としては、脂肪族四級アンモニウム、ホスホニウム及びスルホニウム化合物の誘導体として広範に記載されているものが包含され、これらにお

いて脂肪族基は直鎖又は分岐鎖であることができ、その際脂肪族置換基の一つは約8～約18の炭素原子を有し、1つはアニオン水溶性基、例えばカルボキシ、スルホネート、サルフェート、ホスフェート又はホスホネートを有する。これらの化合物の一般式は下記のとおりである：



(式中、 R^2 は約8～約18の炭素原子、0～約10のエチレンオキシド部分及び0～約1のグリセリル部分を含有するアルキル、アルケニル又はヒドロキシアルキル基；Yは窒素、磷及び硫黄原子からなる群から選ばれるもの； R^3 は約1～約3の炭素原子を有するアルキル又はモノヒドロキシアルキル基；xはYが硫黄原子であるときは1であり、Yが窒素又は磷であるときは2であり； R^4 は約1～約4の炭素原子を有するアルキレン又はヒドロキシアルキレン基；Zはカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ホスホネート及びホスフェートからなる群から選ばれる基である)。

ベタインのような他の両性界面活性剤も本発明では有用である。本発明において有用なベタインの例としては、高級アルキルベタイン、例えばココジメチルカ

ルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルアルファカルボキシエチルベタイン、セチルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルビスー（2-ヒドロキシエチル）カルボキシメチルベタイン、ステアリルー（2-ヒドロキシプロピル）カルボキシメチルベタイン、オレイルジメチルガンマーカルボキシプロピルベタイン及びラウリルー（2-ヒドロキシプロピル）アルファカルボキシメチルベタインがある。スルホベタインは、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルジメチルスルホエチルベタイン、ラウリルビスー（2-ヒドロキシエチル）スルホプロピルベタイン等を代表するものであり、 $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3$ 基がベタインの窒素原子に結合したアミドベタイン及びアミドスルホベタインも本発明では有用である。

本発明の組成物において使用することができる他の両性界面活性剤の例は、脂肪族基が直鎖又は分岐鎖であり、その一つは約8～約18の炭素原子を有し、一つはアニオン水溶性基、例えばカルボキシ、スルホネート、サルフェート、ホスフェート又はホスホネートを有する、脂肪族三級及び四級アミンの誘導体として広義に記載されているものである。この定義に属する化合物の例としては、3-ドデシルーアミノプロピオン酸ナトリウム、3-ドデシルアミノプロパン]スルホン酸ナトリウム、米国特許第2,658,072号の教示によりドデシルアミノとイセチオン酸ナトリウムの反応により製造されるもののようなN-アルキルタウリン、米国特許第2,438,091号の教示により製造されるもののようなN-高級アルキルアスパラギン酸、及び米国特許第2,528,378号に記載され、“Miranol”の商品名で販売されている製品がある。

増粘剤及び懸濁剤

本発明の組成物は、増粘剤及び／又は懸濁剤のような、広範な種々の流動性変性剤を含有することができる。このタイプの成分の例を下記する。

組成物はゲル状ビヒクル物質を含有することができる。これらはヘアリンズ、クリーム及びローションのような製品に使用するのに特に有用である。

ゲル状ビヒクルは2つの必須成分；脂質ビヒクル物質及びカチオン界面活性剤

ビヒクル物質を含有することができる。カチオン界面活性剤ビヒクル物質は以下に詳しく記載する。ゲル状ビヒクルは一般に、次記の文献（全てここに参考として合体される）に記載されている。Barry, "The Self Bodying Action of the Mixed Emulsifier Sodium Dodecyl Sulfate/Cetyl Alcohol", 28 J. of Colloid and Interface Science 82-91 (1968) ; Barryらの "The Self-Bodying Action of Alkyltrimethylammonium Bromides/Cetostearyl Alcohol Mixed Emulsifier; Influence of Quaternary Chain Length", 35 J. of Colloid and Interface Science 689-708(1971); Barryらの "Rheology of Systems Containing Cetomaxrogol 1000-Cetostearyl Alcohol, I. Self Bodying Action", 38 J. Colloid and Interface Science 616-625(1972)。

キャリアーは、1つ又はそれ以上の脂質ビヒクル物質を合体することができ、それがカチオン界面活性剤を含有するかどうかにかかわらず、該物質は本質的に

水不溶性である。脂質ビヒクル物質は天然の又は合成された酸、酸誘導体、アルコール、エステル、エーテル、ケトン、及びアミンであり、約12から約22、好ましくは約16から約18の長さの炭素鎖を有する。脂肪アルコール及び脂肪エーテルが好ましく、脂肪アルコールが特に好ましい。

本発明で使用される好ましいエステルとしては、セチルパルミテート及びグリセリルモノステアレートである。セチルアルコール及びステアリルアルコールは好ましいアルコールである。特に好ましい脂質ビヒクル物質は、セチルアルコールを（混合物の重量で）約55%～約65%含有する、セチルアルコールとステアリルアルコールの混合物からなるものである。

本発明の組成物中に脂質ビヒクル物質が含有される場合は、該物質は典型的には組成物の約0.1%～約10.0%存在し、カチオン界面活性剤ビヒクル物質は組成物の約0.05%～約5.0%存在する。

増粘組成物用の水溶性ガム及びノニオン性セルロースエーテルの使用も意図される。例えば、グルカンガム、グアガム及びヒドロキシエチルセルロースの1つからなる懸濁系を含有するヘアコンディショナーを教示する、Gloverの米国特許第4,557,928号（1985年12月10日発行）；増粘剤としてヒドロキシエチルセルロ

ース又は水溶性植物増粘剤、例えばグアガムを含有する毛髪処理用の化粧品組成物を教示する、Grollierらの米国特許第4,581,230号（1986年4月8日発行）〔これらの各々はここに参考として合体される〕参照。

粘稠な組成物を製造するのに有用なセルロースエーテルとしては、メチル、ヒドロキシエチル及びヒドロキシプロピルからなる群から選ばれるノニオン置換体が十分な度合いで水溶性にされ、さらに約0.2重量%から水に可溶な1重量%未満のセルロースエーテルが残る量までの間の量で約10～約24の炭素原子を有する炭化水素基で置換されるものを包含する。変性されるセルロースエーテルは、低又は中分子量；即ち800,000未満、好ましくは20,000～700,000（約75～2500D・P.）のものである

ノニオン水溶性セルロースエーテルはヘアケア組成物に使用することができる。商業的に入手可能なノニオンセルロースエーテルは、幅広く使用され、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロー

ス、ヒドロキシプロピルセルロース及びエチルヒドロキシセルロースがある。

本発明の組成物、特にヘアリンスに使用される他の増粘剤は、疎水性に変性された重合体物質と界面活性剤の組み合わせ、例えば（ジタロウジメチルアンモニウムクロライドのような）四級アンモニウム化合物を包含する。これらのビヒクルはBolichらの米国特許第5,106,609号（1992年4月21日発行）、Bolichらの米国特許第5,100,658号（1992年3月31日発行）、Bolichらの米国特許第5,104,646号（1992年4月14日発行）、Ansher-Jacksonらの米国特許第5,100,657号（1992年3月31日）〔これら各々はここに参考として合体される〕に記載されている。「疎水性に変性されたノニオン水溶性重合体」とは、十分な量の疎水性基による置換により重合体が水に殆ど溶けない様に変性され得るノニオン水溶性重合体を意味する。「水溶性」とは、重合体又は増粘剤の重合体主鎖を構成する重合体の塩が25℃で溶液の1重量%のレベルで水に溶解したとき、実質的に透明な溶液を形成するのに十分に可溶であることを意味する。疎水性置換基はC₈～C₂₂のアルキル、アリールアルキル、アルキルアリール基及びそれらの混合物であることができる。重合体主鎖における疎水性置換の程度は、特定の重合体主鎖に基づき約0

．10%～約1.0%であるべきである。より一般的には、親水性部分と疎水性部分の割合は約10:1～約1000:1である。

ノニオン水溶性セルロースエーテルはこれらの疎水性に変性された重合体の重合体基材として使用することが好ましい。従って、例えばヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース及びメチルヒドロキシセルロースを使用することができる。

また、組成物を増粘し及び／又は組成物の不溶性成分を懸濁するために懸濁剤を使用することもできる。適当な懸濁剤は長鎖アシル誘導体、長鎖アミン酸化物及びそれらの混合物であり、その際該懸濁剤は結晶形態でシャンプー組成物に存在する。種々のこのような懸濁剤はGroteらの米国再発行特許第34,584号（1994年4月12日発行）に記載されている。エチレングリコールジステアレートが特に好ましい。

懸濁剤として有用な長鎖アシル誘導体は、N，N-ジ（水素化）C₈～C₂₂（好ましくはC₁₂～C₂₂、より好ましくはC₁₆～C₁₈）アミド安息香酸、又はその可溶性塩（例えばK，Na塩）、特にN，N-ジ（水素化）タロウアミド安息香酸であり、これはStepan Company（イリノイ州ノースフィールド）から商業的に販売されている。

本発明の増粘剤又は懸濁剤不溶性成分として組成物に有用な他の化合物は架橋カルボン酸高分子増粘剤である。これらの架橋重合体はアクリル酸、置換アクリル酸及びそれらの塩、アクリル酸と置換アクリル酸のエステルから誘導される1種以上の単量体であり、その際架橋剤は2以上の炭素-炭素結合を含有し、多価アルコールから誘導される。

商業的に入手可能なカルボン酸重合体の例としては、サクロース又はペンタエリトリトールのアシルエーテルで架橋されたアクリル酸のホモポリマーであるカルボマーがある。カルボマーはCarbopol 900シリーズとしてB.F.Goodrichから入手可能である。また、商業的に入手可能な共重合体としては、C₁₀～C₃₀アルキルアクリレートと1種以上のアクリル酸、メタクリル酸それらの短鎖（例えばC

1-4 アルコール) エステルの単量体との共重合体、その際架橋剤はサクロース又はペンタエリトリトールのアリルエーテルである。これらの共重合体はアクリレート/ $C_{10} \sim C_{30}$ アルキルアクリレート架橋重合体として公知であり、Carbopol 1342, Pemulen TR-1, 及び Pemulen TR-2 として B.F. Goodrich から商業的に入手可能である。

本発明の組成物を使用する場合は、該組成物は一般には、約 0.01% ~ 約 2%、より好ましくは約 0.05% ~ 約 1%、最も好ましくは約 0.10% ~ 約 0.75% のカルボン酸重合体増粘剤を含有するであろう。

他の増粘剤としては、低 pH 増粘剤、例えば Seppic Corp. から Sepigel として入手可能なポリアクリルアミド；及び Allied Colloids から Salcare SC95 として入手可能な架橋メチル四級化ジメチルアミノメタクリレートがある。

乳化剤

本発明の組成物は種々の乳化剤を含有することができる。これらの乳化剤は本発明の組成物の種々のキャリアー成分を乳化させるのに有用であり、本発明の共

重合体を溶解又は分散させるために必要ではない。適当な乳化剤としては、上記し且つ一般的な文献に記載の広範な種々のノニオン、アニオン及び双イオン性界面活性剤が包含される。例えば、Allured Publishing Corp. 発行 McCutcheon', Detergent and Emulsifiers, North American Edition (1986年) ; Ciotti らの米国特許第 5,011,681 号 (1991年4月30日発行) ; Dixone の米国特許第 5,011,681 号 (1983年12月20日発行) ; Dickert らの米国特許第 3,755,560 号 (1973年8月28日発行) 参照。

また、適当な乳化剤としては、グリセリンのエステル、プロピレングリコールのエステル、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコールの脂肪酸エステル、ソルビトールのエステル、ソルビタン無水物のエステル、カルボン酸共重合体、グルコースのエステル及びエーテル、エトキシ化エーテル、エトキシ化アルコール、りん酸アルキル、ポリオキシエチレン脂肪エーテルりん酸、脂肪酸アミド、アシルラクチレート、セッケン及びそれらの混合物がある。

また、適当な乳化剤としては、これらに限定されないが、ポリエチレングリコール 20ソルビタンモノラウレート (Polysorbate 20)、ポリエチレングリコール 5 ソヤステロール、Steareth-20、Cetareth-20、PPG-2メチルグルコースエーテルジステアレート、Cethes-10、Polysorbate 80、りん酸セチル、りん酸セチルカリウム、りん酸セチルジエタノールアミン、Polysorbate 60、グリセリルステアレート、PEG-100ステアレート、及びそれらの混合物がある。

乳化剤は個々に、あるいは2種以上を混合して使用することができ、本発明の組成物の約0.1%~約10%、より好ましくは約%1~約%7、最も好ましくは約1%~約5%含有する。

付加的成分

本発明の組成物は貯蔵安定性及び効能を改良するため、あるいは組成物に付加的な使用利益を与えるために、組成物が化粧品又は美感的に許容し得るようにするのに適当な、種々の他の付加的な成分を含有することができる。このような付加的成分は当業者には周知であり、例えば着色剤又は染料、香料、エチレングリ

コールジステアレートのような乳白補助剤；ベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベン及びイミダゾリジニル尿素のような防腐剤；長鎖脂肪酸のジエタノールアミン（例えばPEG 3ラウリルジエタノールアミン）ココモノエタノールアミド、グアガム、メチルセルロース、澱粉及び澱粉誘導体のような増粘剤及び粘度変性剤；塩化ナトリウム；硫酸ナトリウム；ポリビニールアルコール；エチルアルコール；くえん酸、くえん酸ナトリウム、琥珀酸、ホスホン酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムのようなpH調整剤；酢酸カリウム及び塩化ナトリウムのような一般的な塩；FD&C又はD&C染料のような着色剤；香料；エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウムのような金属イオン封鎖剤；グリセリン、アジピン酸ジイソブチル、ステアリン酸ブチル及びプロピレングリコールのような重合体可塑剤；ビタミン及びその誘導体（例えばアスコロビン酸、ビタミンE、酢酸トコフェリル、レチン酸、レチノール、レチノイドなど）；皮膚感覚剤、アストリンゼン、皮膚円滑化剤、皮膚治療剤など、これらの非限定的例はパンテノール及びその誘導体（例えばエチルパンテノール）、パントテン酸及

びその誘導体、クローブ油、メタノール、樟脳、ユーカリ油、オイゲノール、乳酸、ウィッチハーゼル蒸留物、アラントイン、ビスバロール、グリシルヒジン酸ジカリウムなどを含有する；組成物の薄膜形成性及び永続性を助けるための重合体（例えばエイコセンとビニルピロドンの共重合体であり、これは例えば、GAFCHemical Corp.からGanexV-220として入手可能）；組成物の抗微生物の保全を維持するための防腐剤；DMSO、1-ドデシルアザシクロヘプタン-2-オン（Upjohn Co.からAzoneとして入手可能）；などがある。このような任意成分は、一般には個々に組成物の約0.01%～約10.0%、好ましくは約0.05%～約5.0%のレベルで使用される。

トピカルパーソナルケア組成物の使用法

本発明の組成物は、ヘアケア組成物についての、ヘアのスタイリング、ホールディング、クレンジング、コンディショニングなどのような製品に適当な、所望の利益、及び保湿、日光保護、抗ニキビ、抗しわ、人工タンニング、鎮痛及び他のスキンケア組成物についての化粧品及び医薬的な利益を与えるために慣用の手

法を使用することができる。このような手法は使用される組成物の種類に依存するが、一般には毛髪又は皮膚へ製品の有効量を塗布し、ついで毛髪又は皮膚からリンスするか（シャンプー及びある種のコンディショニング製品の場合）、毛髪に残すか（スプレー、ムース又はジェル製品の場合）、又は皮膚に残すか（スキンケア製品の場合）に関係する。「有効量」とは、所望の利益を与えるのに十分な量を意味する。ヘアリンス、ムース及びジェル製品は、毛髪の乾燥又はスタイリング前の湿った又は湿気のある毛髪に塗布することが好ましい。このような組成物を塗布した後、使用者の通常やり方で毛髪が乾燥又はスタイリングされる。ヘアスプレーは典型的には、毛髪を乾燥又はスタイリングした後に塗布される。化粧品及び医薬用局所皮膚組成物は皮膚に塗布され、そして皮膚に擦り込まれる。

。下記の実施例は、本発明の範囲内の好ましい態様をさらに説明するものである。これらの実施例は単に説明の目的だけのものであり、本発明の限定と解すべきではなく、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの改編が可能であ

る。

実験

シリコンマクロマー I 及び II、および重合体 I、II 及び III は下記の方法により合成することができる。これらの手法には、もっぱら合成化学者の裁量である種々の改編がある（例えば脱ガス法及びガスの選択、開始剤の種類を選択、転化率の程度、反応添加量など）。種類の単量体は特定の開始剤に対して異なる溶解度及び反応性を有するから、開始剤及び溶剤の選択はしばしば、使用される特定の単量体により決定される。

1 - (ジメチルクロロシリル) - 2 - (p - スチリル) エタン - 末端キャップの合成

磁気攪拌機、温度計及び添加用管を備えた三つ口丸底フラスコ中で、乾燥テトラヒドロフラン (THF) (200mL) 中で、ジビニルベンゼン (50.0g, 0.384 モル) 及びクロロジメチルシラン (11.113g, 0.128 モル) の溶液を製造する。こ

の溶液に、クロロ白金酸溶液 (20mL THF 中 0.150g) を滴下する。反応は非常に発熱反応であるので、クロロ白金酸はゆっくり添加する必要がある。白金酸の添加後、溶液をさらに 1 時間連続して攪拌する。この溶液 (10.64M) を以下に記載のスチレン末端キャップシリコンマクロマー I の製造に使用する。

シリコンマクロマー I 及び II：磁気攪拌機を備えた丸底フラスコ中で、乾燥シクロヘキサン (150g) 中で、ヘキサメチルシクロトリシロキサン単量体 (150g) を製造する。s - プチリリチウム (0.0125g) 開始剤を滴下する。反応混合物を 10 分間攪拌する。この工程に続き、反応混合物に THF (150g) を加える。溶液を一昼夜攪拌し、ついで 50℃ で 5 時間加熱する。ついで末端キャップ (0.025 モル) をゆっくりと溶液に加える。シリコンマクロマー I を、上記で製造した、1 - (ジメチルクロロシリル) - 2 - (p - スチリル) エタン - 末端キャップを用いて製造する。上記の末端キャップ合成の末端キャップ溶液を滴下する。シリコンマクロマー II はクロロジメチルスチリルシラン末端キャップを用いて製造するが、これは Holohan, George, Barrie, and Parcker, "Monofunctional Polydimethylsiloxane Oligomers For Graft Copolymerization", Macromol. Chem

.Phys. 195, 2965-2979 (1994年) に記載され且つ示されているように製造することができる。この合成からの末端キャップを溶液に加える。代わりに、末端キャップはTHFに溶解し、ついで溶液に滴下することもできる。マクロマーはメタノール中で最終溶液を沈殿することにより回収される。

重合体I：フラスコに、アクリル酸20部、 α -ブチルアクリレート63部及び、スチレン末端キャップポリジメチルシロキサンマクロマー（シリコーンマクロマーI）17部を入れる。反応溶剤として、酢酸エチル又はアセトン（好ましくはアセトン）を十分加えて最終単量体濃度を25%にする。開始剤、アズビスブチロジトリルを、単量体の量に対して0.5重量%加える。液体表面下にアルゴンガスを挿入し、反応溶剤中で約15分間バブリングすることによりフラスコ中の酸素をパージする。60℃に加熱し、攪拌しながらこの温度を48時間維持する。室温に冷却して反応を終了させ。反応混合物をテフロン被覆パンに注ぐことにより乾燥し、真空オープンに入れる。

重合体II：フラスコに、アクリル酸20部、 α -ブチルアクリレート63部及び、スチレン末端キャップポリジメチルシロキサンマクロマー（シリコーンマクロマーII）17部を入れる。反応溶剤として、酢酸エチル又はアセトン（好ましくはアセトン）を十分加えて最終単量体含量を25%にする。開始剤、アズビスブチロジトリルを、単量体の量に対して0.5重量%加える。液体表面下にアルゴンガスを挿入し、反応溶剤中で約15分間バブリングすることによりフラスコ中の酸素をパージする。60℃に加熱し、攪拌しながらこの温度を48時間維持する。室温に冷却して反応を終了させ。反応混合物をテフロン被覆パンに注ぐことにより乾燥し、真空オープンに入れる。

重合体III：フラスコに、アクリル酸20部、N-イソプロピルアクリルアミド30部、 α -ブチルアクリレート35部及びスチレン末端キャップポリジメチルシロキサンマクロマー（シリコーンマクロマーI）15部を入れる。反応溶剤として、酢酸エチル又はアセトン（好ましくはアセトン）を十分加えて最終単量体含量を25%にする。開始剤、アズビスブチロジトリルを、単量体の量に対して0.5重量%加える。液体表面下にアルゴンガスを挿入し、反応溶

剤中で約15分間バブリングすることによりフラスコ中の酸素をバージする。60℃に加熱し、攪拌しながらこの温度を48時間維持する。室温に冷却して反応を終了させ。反応混合物をテフロン被覆パンに注ぐことにより乾燥し、真空オーブンに入れる。

実施例

下記の重合体は本発明の範囲内の態様をさらに記載し且つ実証するものである。これらの実施例は説明のためのみに与えられており、本発明を限定するものと解すべきではないので、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく多くの改変が可能である。下記の配合におけるエタノールは、特記しないかぎり、無水物である。

実施例 1～4

本発明のムース組成物の例を以下に記載する。

| 成分(重量%) | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 重合体Ⅲ | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| ラウラミンオキサイド | 0.10 | 0.10 | 0.00 | 0.10 |
| ココミドプロピルベタイン | 1.33 | 1.33 | 0.30 | 1.33 |
| ポリプロピレングリコール | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 香料 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.10 |
| EDTA二ナトリウム2水和物 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| フェノキシエタノール | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| メチルパラベン | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| Polyquaternium-4 ¹ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 |
| ステアリルトリメチル | | | | |
| アンモニウムクロライド | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.00 |
| KOH溶液(活性分45%) | 0.80 | 0.80 | 1.00 | 0.90 |
| 脱イオン水 | q. s | q. s | q. s | q. s |

注：1 Celquat L200, National Starch and Chemical Corp. (Bridgewater, NJ, USA) のヒドロエチルセルロースとジアリルジメチルアンモニウムクロライドの共重合体

組成物は、水中でシリコングラフト共重合体をKOH溶液と混合し、ついで香料を除く残りの成分を攪拌しながらを加え、攪拌しながら40～60℃に加熱し、組成物を室温に冷却しながら、さらに約8時間攪拌し、ついで香料を加えて製造する。ついで生成物を慣用のエアゾール又は非エアゾールムーススプレー容器でパッケージする。

実施例 5～8

本発明のVOCを減らしたヘアスプレー組成物の例を以下に示す。

| 成分(重量%) | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 重合体I及びII | 4.50 | 3.50 | 4.00 | 3.00 |
| 脱イオン水 | 5.00 | 3.00 | 18.00 | 17.00 |
| イソドデカン | 1.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| KOH溶液(活性分45%) | 0.90 | 0.65 | 0.00 | 0.75 |
| NaOH(活性分30%) | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 |
| くえん酸トリエチル | 0.20 | 0.40 | 0.00 | 0.10 |
| 香料 | 0.10 | 0.25 | 0.05 | 0.10 |
| プロピレングリコール | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.10 |
| N-ブタン(噴射剤) | 7.50 | 6.00 | 0.00 | 0.00 |
| HFC152A(噴射剤) | 15.00 | 17.00 | 0.00 | 0.00 |
| アジピン酸ジブチル | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.00 |
| SDA40 エタノール | q. s | q. s | q. s | q. s |

組成物は、まず混合容器にエタノールを加え、ついで上記に示した順序で非噴射成分の残りを加え、ついで2～3時間激しく攪拌することにより製造する。ついで、実施例5及び6の組成物は慣用の方法で慣用のエアゾール缶に入れ、噴射剤を供給する。これらの実施例の組成物は慣用の非エアゾールポンプスプレー容器に入れる。

実施例 9

以下は本発明のシャンプー組成物の代表例である。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|----------------------|------------|
| アンモニウムラウレスサルフェート | 5.00 |
| コカミドプロピルベタイン | 6.00 |
| 重合体III | 4.00 |
| NaOH溶液（活性分30%） | 0.10 |
| PEG150ジステアレート | 2.00 |
| Glydant ¹ | 0.38 |
| アミノメチルプロパノール | 0.40 |
| 香料 | 1.00 |
| 脱イオン水 | q.s |

注：1 Glyco, Inc.から商業的に入手可能な防腐剤

シャンプーはアンモニウムラウレスサルフェート及びシリコングラフト共重合体（重合体III）を組み合わせ、攪拌下に70℃に30分間加熱することにより製造する。残り成分を加え、さらに30分間混合する。ついでバッチを室温に冷却する。必要ならば、くえん酸又は水酸化ナトリウムを加えて、pH6.5に調整する。

実施例10

以下は、本発明のスタイリング及びコンディショニングヘアリンス組成物の代表例である。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|-------------------------------|------------|
| 重合体III | 3.00 |
| NaOH溶液（活性分30%） | 0.90 |
| <u>シリコーン予備混合物</u> | |
| シリコーンゴムGESE76 ¹ | 0.50 |
| デカメチルシクロペエンタシロキサン | 4.00 |
| <u>主混合物</u> | |
| セチルヒドロキシエチルセルロース ² | 0.60 |
| ローカストビーンガム | 0.50 |

| | |
|----------------------|------|
| EDTA二ナトリウム塩 | 0.15 |
| DTDMAC | 0.65 |
| Glydant ³ | 0.40 |
| 脱イオン水 | q.s |

注：1 General Electricから商業的に入手可能

2 Aqualon Co.のPolysurf

3 Glyco, Inc.から商業的に入手可能な防腐剤

シリコーン予備混合物は慣用の方法により別々にブレンドする。主混合物は、全ての成分を混合し、攪拌下に95℃に30分間加熱して製造する。バッチを約60℃に冷却し、シリコーン予備混合物、シリコーングラフト共重合体（重合体III）及びNaOH溶液を主混合物に攪拌下に加え、バッチを室温に冷却する。

実施例 1 1

VOCを減らしたヘアスプレーを下記の成分から製造する。

| 成 分 | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| 水 | QS100 | QS100 | QS100 | QS100 |
| エタノール | 54.0 | 54.0 | 54.0 | 54.0 |
| 重合体 I、II及びIII | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 |
| KOH溶液（活性分45%） | 0.08 | 0.06 | 1.00 | 0.75 |
| ジオクチルフタレート | 0.40 | - | 0.10 | - |
| 香気剤 | 0.05 | 0.2 | - | - |

これらの製品は、まず攪拌下に重合体をエタノールに溶解することにより製造する。ついで、残りの成分を攪拌下に加える。ついで、得られたヘアスプレー組成物は非エアゾールスプレーポンプにパッケージすることができる。代わりに、該組成物は慣用の噴射剤と組み合わせ、エアゾールスプレー容器にパッケージすることができる。

実施例 1 2

慣用の混合技術を利用して、下記の成分からムース組成物を製造する。

| <u>成 分</u> | <u>重量%</u> | | |
|---------------------------|------------|----------|----------|
| | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
| 水 | QS100 | QS100 | QS100 |
| 重合体Ⅲ | 3.00 | 2.50 | 3.50 |
| NaOH（活性分30%） | 0.80 | 0.50 | 0.90 |
| ラウラミド DEA | 0.33 | 0.33 | 0.33 |
| メチルオレイルタウリン酸 | | | |
| ナトリウム | 1.67 | 1.67 | 1.67 |
| DMDMヒダントイン | 0.78 | 0.78 | 0.78 |
| EDTA二ナトリウム | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| ポリオキシアルキル化 | | | |
| イソステアリルアルコール ¹ | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 香気剤 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 噴射剤 ² | 7.0 | 7.0 | 7.0 |

註：1 Aerosurf 66-E10

2 イソブタン82.46%、プロパン16.57%及びブタン0.001%の混合物として入手可能

これらの製品は、まず攪拌下に重合体を水に溶解して製造する。ついで、噴射剤を除き、残りの成分を攪拌下に加える。ついで、得られたムースを慣用の噴射剤（Propellant A46¹）と組み合わせ、エアゾールスプレー中にパッケージする。これらのムースはスタイリング及びホールディング利益を与えるための毛髪への適用に有用である。

実施例 13

ヘアトニック組成物を慣用の混合技術を利用して下記の成分から製造する。

| <u>成 分</u> | <u>重量%</u> | | |
|-----------------|------------|----------|----------|
| | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> |
| エタノール (190防水) | QS100 | QS100 | QS100 |
| 重合体 I、II 又は III | 0.75 | 1.00 | 1.25 |
| アミノエチルプロパノール | 0.15 | 0.18 | 0.22 |
| 香気剤 | 0.10 | 0.20 | 0.30 |

これらの製品は、攪拌下に重合体をエタノールに溶解し、ついで香気剤及び着色剤を加える。これらのヘアトニックはスタイリング及びホールディング利益を与えるための適用に有用である。

実施例 14

コンディショニング及びスタイリングシャンプー組成物を、慣用の混合技術を利用して下記の成分から製造する。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|------------------------|------------|
| <u>スタイリング剤</u> | |
| 重合体 III | 3.00 |
| NaOH 溶液 (活性分 30%) | 0.20 |
| <u>予備混合物</u> | |
| シリコーンガム | 0.50 |
| ジメチコーン, 350 c s 流体 | 0.50 |
| <u>主混合物</u> | |
| 水 | QS100 |
| ラウリル硫酸アンモニウム | 11.00 |
| コカミドMEA | 2.00 |
| エチレングリコールジステアレート | 1.00 |
| キサンタンガム | 1.20 |
| メチルクロロイソチアゾリノン | |
| 及びメチルイソチアゾリノン | 0.04 |
| 必要ならば、くえん酸で pH 4.5 にする | |

主混合物は、まずキサントガムを慣用の混合法で水に溶解して製造する。得られた主混合物成分を加え、主混合物を攪拌下に、30分間150°Fに加熱する。ついで、スタイリング剤及び予備混合物を添加中約10分間攪拌して加え、全混合物を攪拌しながらバッチを室温に冷却する。粒度を変えるために、高剪断混合又は通常攪拌の一方又は両方を使用して、スタイリング剤及び予備混合物を時間を変えて加える。

実施例15

慣用の混合技術を使用して、下記の成分を組み合わせる抗ニキビ組成物を製造する。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|-------------------|------------|
| 水 | Q S 1 0 0 |
| サリチル酸 | 2 . 0 0 |
| 重合体 I II又はIII | 2 . 0 0 |
| エタノール (S D A 4 0) | 4 0 . 0 0 |
| アミノメチルプロパノール | 0 . 4 0 |

実施例16

慣用の混合技術を利用して、下記の成分を組み合わせる局所用鎮痛組成物を製造する。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|-------------------|------------|
| 純水 | Q S 1 0 0 |
| イブプロフェン | 2 . 0 0 |
| 重合体III | 2 . 0 0 |
| アミノメチルプロパノール | 0 . 4 5 |
| エタノール (S D A 4 0) | 2 0 . 0 0 |

実施例17

慣用の混合技術を利用して、下記の成分を組み合わせるサンレスタンニング用組成物を製造する。

| <u>成分</u> | <u>重量%</u> |
|-----------|------------|
|-----------|------------|

相A

| | |
|---------------------------|-------|
| 水 | QS100 |
| 重合体III | 2.00 |
| NaOH溶液（活性分30%） | 0.70 |
| Carbomer 943 ¹ | 0.20 |
| Carbomer 980 ² | 0.15 |
| アクリル酸共重合体 ³ | 0.15 |

相B

| | |
|----------------|------|
| PPG-20メチルグルコース | |
| エーテルジステアレート | 2.00 |
| 酢酸トコフェリル | 1.20 |
| 鉱油 | 2.00 |
| ステアリルアルコール | 1.00 |
| Sheaバター | 1.00 |
| セチルアルコール | 1.00 |
| Ceteareth-20 | 2.50 |
| Ceeteth-2 | 1.00 |
| Ceteth-10 | 1.00 |

相C

| | |
|---------------|------|
| DEA-セチルホスフェート | 0.75 |
|---------------|------|

相D

| | |
|------------|------|
| ジヒドロキシアセトン | 3.00 |
|------------|------|

相E

| | |
|-------------------|------|
| ブチレングリコール | 2.00 |
| DMDMヒダントイン及び | |
| ヨードプロピニルブチルカーバメート | 0.25 |

相F

| | |
|-----|------|
| 香気剤 | 1.00 |
|-----|------|

シクロメチコーン

2.00

- 註：1 Caropol 934 (商品名), B.F.Goodrichから入手可能
 2 Caropol 980 (商品名), B.F.Goodrichから入手可能
 3 Pemulen TR1, B.F.Goodrichから入手可能

適当な容器中で、相A成分を水に分散し、75～85℃に加熱する。別の容器で相B成分を組み合わせ、溶融するまで85～90℃に加熱する。ついで、DEA-セチルホスフェートを液状の相Bに加え、溶解するまで攪拌する。ついでこの混合物を相Aに加えてエマルジョンを造る。エマルジョンを連続攪拌して40～45℃に冷却する。ついで、別の容器でジヒドロキシアセトンに水に溶解し、得られた溶液をエマルジョンへ混合する。もう一つの容器で、相E成分を攪拌しながら、透明な溶液が形成されるまで、40～45℃に加熱し、ついでこの溶液をエマルジョンに加える。最後に、相F成分を混合しながらエマルジョンに加え、ついで39～35℃に冷却し、ついで室温に冷却する。このエマルジョンは入口タンを与えるために、皮膚の局所適用に有用である。

実施例 18

サンスクリーン組成物

慣用の混合技術を利用して、下記の成分を組み合わせる水中油型エマルジョンを製造する。

| 成分 | 重量% |
|-------------------------------|-------|
| <u>相A</u> | |
| 水 | QS100 |
| Carbomer 954 ¹ | 0.24 |
| Carbomer 1342 ² | 0.16 |
| 重合体III | 1.75 |
| NaOH溶液(30%) | 0.70 |
| EDTA二ナトリウム塩 | 0.05 |
| <u>相B</u> | |
| イソアラチジルネオペンタノエート ³ | 2.00 |

| | |
|----------------------------|------|
| PVP エイコセン共重合体 ⁴ | 2.00 |
| オクチルメトキシシンナメート | 7.50 |
| オクトクリレン | 4.00 |
| オキシベンゾン | 1.00 |

| | |
|---------------------------|------|
| 二酸化チタン | 2.00 |
| パルミチン酸セチル | 0.75 |
| ステアロキシトリメチルシラン及び | |
| ステアリルアルコール ⁵ | 0.50 |
| グリセリルトリベヘネート ⁶ | 0.75 |
| ジメチコーン | 1.00 |
| 酢酸トコフェリル | 0.10 |
| DEA-セチルホスフェート | 0.20 |

相C

| | |
|---------------|------|
| 水 | 2.00 |
| トリエタノールアミン99% | 0.60 |

相D

| | |
|--------------------------------|------|
| 水 | 2.00 |
| ブチレングリコール | 2.00 |
| DMDMヒダントイン及び | |
| ヨードプロピニルブチルカーバメート ⁷ | 0.25 |
| dLパントノール | 1.00 |

相E

| | |
|----------|------|
| シクロメチコーン | 1.00 |
|----------|------|

- 註：1 Caropol 954 (商品名), B.F.Goodrichから入手可能
 2 Caropol 1342 (商品名), B.F.Goodrichから入手可能
 3 Elefac 1-205, Bernel Chemicalから入手可能
 4 Ganex V-220, GAF Corp.から入手可能
 5 DC 580 Wax, Dow Corningから入手可能

6 Synchrowax HRC, Crodaから入手可能

7 Glydant Plus, Lonzaから入手可能

適当な容器中で、相A成分を水に分散し、75～85℃に加熱する。別の容器

で相B成分（DEA-セチルホスフェートを除く）を組み合わせ、溶融するまで85～90℃に加熱する。ついで、DEA-セチルホスフェートを液状の相Bに加え、溶解するまで攪拌する。ついでこの混合物を相Aに加えてエマルジョンを造る。エマルジョンを連続攪拌して40～45℃に冷却する。もう一つの容器で、相D成分を混合しながら、透明な溶液が得られるまで、40～45℃に加熱する。最後に、エマルジョンを35℃にし、相Eを成分を加え、混合する。このエマルジョンは、紫外線照射の有害な作用からの保護を皮膚に与えるために、局所的適用に有用である。

実施例19

慣用の混合技術を利用して、下記の成分を組み合わせエマルジョン組成物を製造する。

| 成分 | 重量% |
|--------------------|---------|
| 水 | Q S 100 |
| 重合体III | 1.00 |
| NaOH溶液（活性分30%） | 0.40 |
| グリセリン | 3.00 |
| パルミチン酸セチル | 3.00 |
| セチルアルコール | 1.26 |
| Quaternium-22 | 1.00 |
| グリセリルモノヒドロキシステアレート | 0.74 |
| ジメチコーン | 0.60 |
| ステアリン酸 | 0.55 |
| ミリスチン酸オクチルドデシル | 0.20 |
| Carbomer 1342 | 0.125 |
| EDTA四ナトリウム | 0.10 |

DMDMヒダントイン及び

ヨードプロピニルブチルカーバメート

0.10

Carbomer 951

0.075

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|---|--|
| Intern. Application No. PCT/US 96/04183 | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/06 A61K7/48 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP,A,0 412 770 (MINNESOTA MINING & MFG) 13 February 1991 see claims 1-7 see page 4, line 55 - page 5, line 11 see page 5, line 55 - page 6, line 2 --- | 1,3,4 |
| X | WO,A,95 00108 (PROCTER & GAMBLE ;WELCH ROSEMARY JANE (GB); MARCHANT PHILIP JOHN () 5 January 1995 see claims 1-6 --- | 1-7 |
| A | WO,A,95 04518 (PROCTER & GAMBLE) 16 February 1995 see claim 1 see page 7, line 23 - page 10, line 25 --- | 1,3-6 |
| A | WO,A,93 23446 (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 ----- | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 10 September 1996 | | Date of mailing of the international search report 20.09.96 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016 | | Authorized officer McConnell, C |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 96/04183

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-0412770 | 13-02-91 | US-A- 4981903 | 01-01-91 |
| | | AU-A- 5185293 | 27-01-94 |
| | | AU-A- 5918990 | 07-02-91 |
| | | CA-A- 2021570 | 08-02-91 |
| | | DE-D- 69022800 | 09-11-95 |
| | | DE-T- 69022800 | 15-05-96 |
| | | JP-A- 3081311 | 05-04-91 |
| | | JP-B- 7074256 | 09-08-95 |
| | | US-E- RE34958 | 30-05-95 |
| | | US-A- 5021477 | 04-06-91 |
| WO-A-9500108 | 05-01-95 | AU-A- 6910194 | 17-01-95 |
| | | BR-A- 9406849 | 16-04-96 |
| | | CA-A- 2165431 | 19-12-94 |
| | | EP-A- 0723433 | 31-07-96 |
| WO-A-9504518 | 16-02-95 | AU-A- 7336694 | 28-02-95 |
| | | CA-A- 2167483 | 16-02-95 |
| | | EP-A- 0712309 | 22-05-96 |
| | | FI-A- 960494 | 02-04-96 |
| | | NO-A- 960451 | 02-04-96 |
| WO-A-9323446 | 25-11-93 | AU-A- 4243393 | 13-12-93 |
| | | CA-A- 2135186 | 25-11-93 |
| | | CN-A- 1081195 | 26-01-94 |
| | | CZ-A- 9402773 | 16-08-95 |
| | | EP-A- 0640105 | 01-03-95 |
| | | FI-A- 945358 | 14-11-94 |
| | | HU-A- 70074 | 28-09-95 |
| | | JP-T- 7508060 | 07-09-95 |
| | | NO-A- 944303 | 13-01-95 |
| | | SK-A- 136194 | 09-08-95 |